高等学校教学参考书

热　学

思考题与习题解

一九八五年三月

内部参考

高等学校教学参考书

热　　学

思考题与习题解

刘金海　孙启天　编
王显军　苏　民

一九八五年三月

前　　言

李椿、章立源、钱尚武编写的《热学》中，配有大量的思考题与习题，这对巩固和加深所学物理概念是非常有益的。为配合教学，我们编写了《热学思考题与习题解》，供大专院校师生，中学教师以及自学大学一年级物理课程的广大读者参考。

本书由河南教育学院物理系**刘金海**同志主持编写，其中第一、二章由**孙启天**同志执笔；第三、四、七章由**王显军**同志执笔；第五、六、八、九章由**苏民**同志执笔。全书由刘金海同志校订，由新乡师院物理系**赵文桐**付教授审定，由王显军、苏民等同志校版，借此机会表示衷心感谢。由于我们水平所限，加之时间仓促，书中错误在所难免，恳请广大读者提出宝贵意见，以便再版时修订。

编　　者

1985年4月

目　　录

第一章　温　度……1
　　一、思考题……1
　　二、习　题……12
第三章　气体分子运动论的基本概念……38
　　一、思考题……38
　　二、习　题……47
第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律……60
　　一、思考题……60
　　二、习　题……72
第四章　气体内的输运过程……97
　　一、思考题……97
　　二、习　题……104
第五章　热力学第一定律……118
　　一、思考题……118
　　二、习　题……128
第六章　热力学第二定律……168
　　一、思考题……168
　　二、习题……183

第七章　固　体…… 215
一、思考题…… ……215
二、习　题…… ……221
第八章　液　体…… 231
一、思考题…… 231
二、习　题…… 237
第九章　相　变…… 247
一、思考题…… 247
二、习　题…… 257

第一章 温 度

一、 思 考 题

1·1 取一金属杆，使其一端与沸水接触，另一端与冰接触，当沸水和冰的温度维持不变时，杆的温度虽然不同，但将不随时间改变，这时金属杆是否处于平衡态？为什么？

答：金属杆可视为一热力学系统，沸水和冰都是它的外界，根据平衡态的定义，虽然杆上各点的温度将不随时间而变化，但杆与沸水和冰仍有热交换，也就是说外界和系统不断有能量的交换，系统受到外界的影响。因此金属杆不是处于平衡态。而是处于非平衡稳定态。

1·2 系统A和B原来各自处在平衡态，现在使它们互相接触，试问在下列几种情况下，两系统相接触部分是绝热的还是透热的，或两者都可能：

（1）当V_A保持不变，P_A增大时，V_B和P_B都不发生变化；

（2）当V_A保持不变，P_A增大时，P_B不变而V_B增大；

（3）当V_A减小，同时P_A增大时，V_B和P_B都不发生变化。

答：在第一种情况下说明两系统互相接触部分是绝热的；而第二种情况则说明两系统的互相接触部分是透热的；第三种情况两系统的相互接触部分透热、绝热都是可能的。

1·3　当热力学系统处于非平衡态时，温度的概念是否适用？

答：根据温度定义可知，它是表示某一热力学系统处于平衡态时的宏观性质的物理量，它的特征就在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。当热力学系统处于非平衡态时，此系统就不存在这一共同的宏观性质，因此温度这一概念就不再适用了。

1·4　在液体温度计中，用水银作测温物质比用水作测温物质有哪些优点？

答：其主要优点有三个方面：（一）水银的凝固点（－39°C）低于水的凝固点（0°C）；而水银的沸点（357°C）则比水的沸点(100°C)要高，所以利用水银作测温物质做成的温度计测温的范围较大；（二）不论在什么温度下，水银比热都比水的比热小，故利用水银作测温物质的温度计灵敏度高；（三）水银的膨胀系数较稳定。所以用水银作测温物质制成的温度计准确度大。

1·5　在建立温标时，是否必须规定：热的物体具有较高的温度；冷的物体具有较低的温度？是否可作相反的规定？

答：不一定必须规定热的物体具有较高的温度；冷的物体具有较低的温度。也可以作相反的规定。

1·6　在建立温标时，是否必须规定用来标志温度的物理量随温度作线性变化？

答：不一定。一般说来，任一物质的任一物理属性，只要它随温度的改变而发生单调的、显著的变化，都可选用来标志温度，建立温标，制作温度计。所以不一定必须规定用来标志温度的物理量随温度作线性变化。

1·7　理想气体温标是否依赖于气体的性质？在实现理想气体温标时，是否有一种气体比其它气体更优越？

答：理想气体温标不依赖于任何一种气体的个性，它仅仅依赖于气体的共性，从原书P17页图1—6可知，无论用什么样气体，无论是定容还是定压，所建立的温标在气体压强趋于零时，都趋于一共同的极限值，$T = \lim_{P_{tr}\to 0} T(P) = 237.16\,K \lim_{P_{tr}\to 0} \frac{P}{P_{tr}}$在实现理想气体温标时，由于氦的液化点最低所以用氦气作测温物质比其他气体更优越些。低于1K时氦就变成液体了，在理想气体的温标中，低于1K的温度是没有物理意义的。

1·8　用P_{tr}表示定容气体温度计的测温泡在水的三相点时其中气体的压强值。有三个定容气体温度计：第一个用氧作测温物质，$P_{tr} = 20\,cmHg$；第二个也用氧，但$P_{tr} = 40\,cmHg$；第三个用氢，$P_{tr} = 30\,cmHg$。

（1）设用这三个温度计测量同一对象时其中气体的压强值分别为P_1、P_2、P_3，则它们所确定的待测温度的近似值分别为

$$T_1 = 273.16\,K \frac{P_1}{20\,cmHg};$$

$$T_2 = 273.16\,K \frac{P_2}{40\,cmHg};$$

$$T_3 = 273.16\,K \frac{P_3}{30\,cmHg}$$试判断下列几种说法是否正确：

（a）按上述方法，用三个温度计确定的温度值都相同；

（b）两个氧温度计确定的温度值相同，但与氢温 度计确定的温度值不相同；

（c）用三个温度计确定的温度值都不相同。

（2）若用三个温度计确定的温度值都不相同，试说明怎样改进测量方法才可使之相同。

答： 在（1）中第三个说法是正确的。因为定容气体温度计在测量时，一定要规定对水的三相点的读数相同，否则对温度的读数就出现差别（因虽用不同的气体，但所指示的温度却几乎完全一样）。

（2）调节第三个温度计的$P_{t,r}$，求出当 $P_{rt} \longrightarrow 0$ 时测量值的极限值，这时三个温度计确定的温度值都相同。

1.9 理想气体状态方程$PV = \nu RT$是根据哪些实验定律导出的？这些定律的成立各有什么条件？

答： 理想气体状态方程$PV = \nu RT$是根据玻—马定律（对一定质量的气体当温度不变时$PV = C$，其中常数C在不同的温度有不同的数值）、理想气体温标的定义（$T = \lim_{P\to 0} T(V) = 273.16K \lim_{P\to 0} \frac{V}{V_{tl}}$（压强不变）及阿伏伽德罗定律导出的。

玻意耳定律、理想气体温标、阿佛伽德罗定律，这三者都是在压强趋于零的极限情形下准确成立。

不过，在气体压强不太高，温度不太低时，玻意耳定律也近似成立，在标准状态下，阿伏伽德罗定律也成立。

1.10 在一封闭容器中装有某种理想气体。

（1）使气体的温度升高同时体积减小，是否可能？

（ 2 ）使气体的温度升高同时压强增大，是否可能？

（ 3 ）使气体温度不变，但压强和体积同时增大，是否可能？

答：（ 1 ）是可能的。此时压强将要增大；（ 2 ）是可能的；（ 3 ）是不可能实现的。当温度不变时根据玻—马定律 $PV = C$ 常数，所以P与V不可能同时增大。

1.11　若使下列参量增大一倍，而其他参量保持不变，则理想气体的压强将如何变化？

（ 1 ）温度 T；（ 2 ）体积 V；（ 3 ）摩尔数 $\nu = \frac{M}{\mu}$

答：由理想气体状态方程 $PV = \nu RT$ 可知：

（ 1 ）当 T 增大一倍，ν、V 保持不变，则压强将增大一倍

（ 2 ）当 V 增大一倍，T、ν不变时，则压强将减小一倍；

（ 3 ）当 $\frac{M}{\mu} = \nu$ 增大一倍，T、V 保持不变时，则压强将增大一倍。

1·12　当一定质量理想气体的压强P保持不变时，它的体积 V 如何随温度 T 变化？当一定质量理想气体的体积 V 保持不变时，它的压强P如何随温度 T 变化？

答：根据理想气体状态方程 $PV = \nu RT$ 可知：当ν、P一定时，R 为常数则温度增大几倍，体积 V 也将增加几倍；当ν、V 一定时，温度增加几倍则压强 P 也将增加几倍。

1·13　盖·吕萨克（Gay—Lussac）定律：当一定质

量的气体的压强保持不变时，其体积随温度作线性变化：$V = V_{。}(1+\alpha_{v}t)$，式中V和$V_{。}$分别表示温度为t°C和0°C时气体的体积，α_{v}叫做气体的体膨胀系数。

查理（charles）定律：当一定质量气体的体积保持不变时，其压强随温度作线性变化：

$P = P_{。}(1+\alpha_{P}t)$式中P和$P_{。}$分别表示温度为t°C和0°C时气体的压强，α_{P}叫做气体的压强系数。

试由理想气体状态方程推证以上二定律，并求出α_{V}和α_{P}的值。

证明：

（1）证明盖·吕萨克定律：当压强不变时由理想气体状态方程可知：$P_{。}V_{。} = 273.15\nu R$

$$PV = (273.15+t)\nu R$$

其二者的比为：$\frac{V_{。}}{V} = \frac{273.15}{273.15+t}$

$$V = \frac{273.15V_{。}+V_{。}t}{273.15}$$

$$\therefore V = V_{。}(1+\frac{1}{273.15}t)\text{ 其中 }\alpha_{u} = \frac{1}{273.15}$$

即：$V = V_{。}(1+\alpha_{v}t)$证毕

（2）证明查理定律：当体积V保持不变时由理想状态方程可知：

$$P_{。}V_{。} = 273.15\nu R$$

$$PV = (273.15)+t)\nu R$$

则它们的比为$\frac{P_{。}}{P} = \frac{273.16}{273.15+t}$

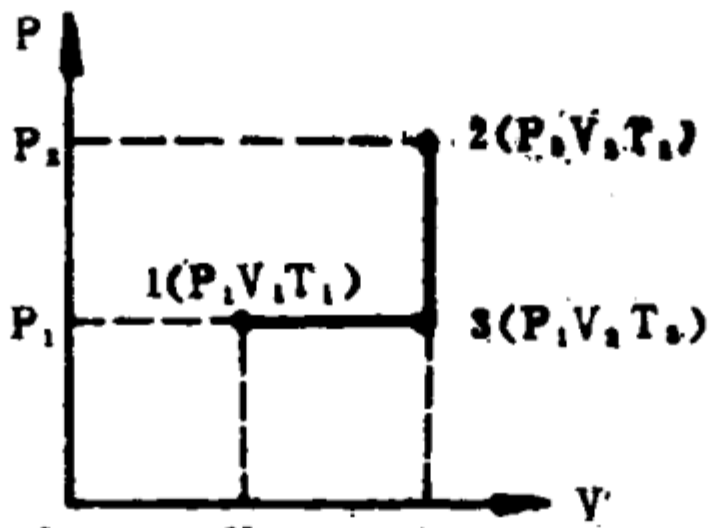
$$P = \frac{273.15P_{。}+P_{。}t}{273.15} = \frac{273.15P_{。}}{273.15}$$

$$+\frac{P_0}{273.15}t = P_0\left(1+\frac{1}{273.15}t\right)$$

令 $\alpha_P = \frac{1}{273.15}$

则$P = P_0(1+\alpha_P t)$。得证

1·14　试由玻意耳定律、盖·吕萨克定律(或查理 定 律)和阿伏伽德罗定律导出理想气体状态方程。



题1·4图

推导：由玻意耳定律可知：$P_1V_1 = P_2V_2 = \cdots\cdots = C$

由盖·吕 萨克 定律可知$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \cdots\cdots C$

由查理定律可知　$\frac{P}{T} = C$

注意以上三定律中的恒量C是不相等的。

在P—V图中若有1、2、3三个状态，由状态1→3知：

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_3}(\text{盖}) \qquad \therefore T_3 = \frac{V_2T_1}{V_1}$$

由状态3→2可知：

$$\frac{P_1}{T_3} = \frac{P_2}{T_2}(\text{查}) \therefore T_3 = \frac{P_1T_2}{P_2}$$

则 $\frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{P_1 T_2}{P_2} = \cdots\cdots = C$. 故$\frac{PV}{T} = \frac{P_\circ V_\circ}{T_\circ}$

根据阿伏伽德罗定律可知在标准状态下$\frac{P_\circ V_\circ}{T_\circ} = R$所以对任意质量的气体则有：

$$\frac{PV}{T} = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{P_\circ V_\circ}{T_\circ} = \frac{M}{\mu} R$$

$$故得 PV = \frac{M}{\mu} R T_\circ$$

1·15 试解释下列现象：

（1）自行车的内胎会晒爆；

（2）热水瓶的塞子有时会自动跳出来；

（3）乒乓球挤瘪后，放在热水里泡一会儿会重新鼓起来。

答：（1）当自行车内胎里V不变的情况，当其爆晒温度升高时，压强必然增大，压强P增大至内胎承受不了 的压强时，则内胎必将爆破。

（2）热水瓶盛装热水未满时，其瓶内气体温度升高，但体积不变，压强必然增大，再由$PV = (P_{空气} + P_{水气}) V = (\frac{M_{空气}}{\mu_{空气}} + \frac{M_{水气}}{\mu_{水气}}) R T$知：当初塞上塞子时，瓶中水气$M_{水}$甚小，$P_{水气}$不大，$P = P_{空气} + P_{水气} = P_\circ$（注：$P_\circ$为外界大气压）。塞上塞子后，水汽不能何外扩散，水的蒸发，使$M_{水气}$逐渐增大。（最大可达到饱和水汽的质 量），及至$P' = P_{空气} + P'_{水气}$与外界大气压的 差 $P' - P_\circ \geqslant \frac{F_r}{A}$时，（$F_r$为塞子与瓶口的摩擦力，A为塞子的横截面积）塞子可跳出。（塞子质量可略去）。

（3）挤瘪的乒乓球内的气体，遇热温度升高，压强增大，在压强的作用下，乒乓球即可重新鼓起来。

1·16　两筒温度相同的压缩氧气，从气压计指示出的压强不相同，问如何判断哪一筒氧气的密度大。

答：我们知道密度 $D=\frac{M}{V}$，所以在 $PV=\frac{M}{\mu}RT$ 式中可知：$D=\frac{\mu P}{RT}$，在题给两种情况下则 $\frac{D_1}{D_2}=\frac{P_1}{P_2}$ 所以可断定压强示数高的那筒氧气的密度大。

1·17　人坐在橡皮艇里，艇浸入水中一定的深度，到夜晚温度降低了，但大气压强不变，问艇浸入水中的深度将怎样变化。

答：橡皮艇内的气体视为理想气体，据理想气体状态方程可知，夜晚气温降低时，艇内气体压强减小，外界压强不变的情况下，艇内外压强不平衡，从而艇的容积将要减小，以保证达到新的平衡状态，故橡皮艇浸入水里的深度将要增大。

1·18　给汽车胎打气，使其达到所需要的压强，问夏天和冬天，打入胎内的空气的质量是否相同。

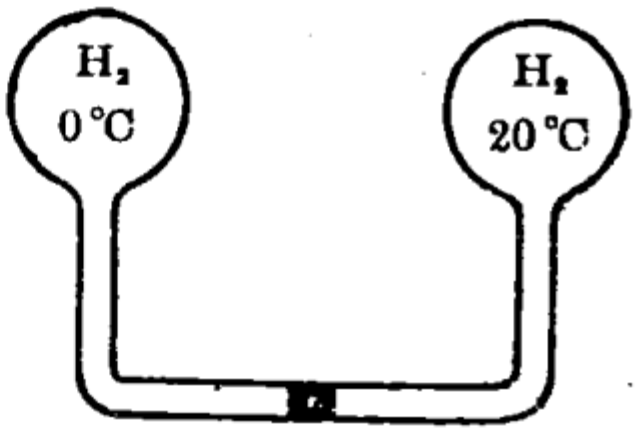
答：不相同。夏天打入胎内的气体质量少。由密度 $D=\frac{\mu P}{RT}$ 在μ、P不变的情况 T 大，则密度小。夏天的温度高，则密度小。在同样的情况下，夏天打入胎的气体质量少。

1·19　一个氢气球可以自由膨胀（即球内外压强保持相等），随着气球的不断升高，大气压强不断减小，氢气就不断膨胀。如果忽略大气温度和分子量随高度的变化，试向气

球在上升过程中所受的浮力是否变化，说明理由。

答：以气球内的氢气为研究对象，在气球上升过程中根据题给条件，应满足 $P_{。}V_{。}=PV$，即 $\frac{P_{。}}{P}=\frac{V}{V_{。}}$ 因随气球上升外界气体压强将不断减小，故氢气体积不断膨胀。又因为外界空气的密度与压强成正比：$\frac{P_{。}}{P}=\frac{D_{。}}{D}$ 所以体积 $\frac{V}{V_{。}}=\frac{D_{。}}{D}$ 我们知道浮力 $F=VDg$ 则 $VDg=V_{。}g$ 故在上升过程中气球所受到的浮力将是不改变的。

1·20　两个相同的容器都装有氢气，以一玻璃管相通，管中用一水银滴作活塞。当左边容器的温度为0°C而右边为20°C时，水银滴刚好在玻璃管的中央而维持平衡（见图1·20）。



题1·20图

（1）若左边容器的温度由0°C升到10°C时，水银滴是否会移动？怎样移动？

（2）如果左边升到10°C，而右边升到30°C，水银滴是否会移动？

答：在（1）情况下，水银滴将向右移动，到达一个新的平衡时才停下来，其原因为：

在起始状态时 $V_1=V_2$　　$P_1=P_2$ 所以

$$P_1V_1=\frac{M_1}{\mu}RT_1,\quad P_2V_2=\frac{M_2}{\mu}RT_2$$

$$\frac{M_1}{\mu}RT_1=\frac{M_2}{\mu}RT_2$$

$$\therefore \frac{M_1}{M_2} = \frac{T_2}{T^1} = \frac{293}{273}$$

当M_1的气体温度由273K升至283K时，

$$\because \quad P_1 = \frac{\frac{M_1}{\mu} R T_1}{V_1} \qquad P^2 = \frac{\frac{M_2}{\mu} R T_2}{V_2}$$

$$则 \frac{P_1}{P_2} = \frac{M_1/\mu R T_1}{M_2/\mu R T_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

$$\cdot \frac{T_1}{T_2} = \frac{293}{273} \times \frac{283}{293} > 1$$

故$P_1 \neq P_2$　　且$P_1 > P_2$　所以水银滴则向右移动。

（2）当M_1温度升至283K，M_2温度升至303K时，

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{T_2}{T_2} = \frac{293}{273} \cdot \frac{283}{303} > 1$$

水银滴也将稍向右移动。

1·21　试证明：当气体的摩尔体积增大时，范德瓦耳斯方程将趋近于理想气体状态方程。

证明： 1摩尔气体的范德瓦耳斯方程为：

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$$　式中的a和b为范德瓦耳斯修正量，对于一定的气体来说均是常数，可由实验测定之。

（1）当V（气体的摩尔体积）增加时，则$\frac{a}{v^2}$将变小，近似可以忽略。而（v－b）中的b值与v相比也可忽略。故以上方程将趋近于理想气体状态方程　$Pv = RT$。

（2）范德瓦耳斯方程可改写作

$$pv = R T \left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v}$$

由二项式定理可知：$\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}$

$$=1+\frac{b}{v}+\frac{b}{v^2}+\cdots\cdots$$

所以 $pv=RT+\frac{(RTb-a)}{v}+\frac{RTb^2}{v^2}+\cdots\cdots$

当v增大时，等式右边从第二项开始以后的各项均可忽略，即可得$pv=RT$。

二、习　　题

1-1　在什么温度下，下列一对温标给出相同的读数：（1）华氏温标和摄氏温标；（2）华氏温标和热力学温标；（3）摄氏温标和热力学温标？

解：（1）∵　$t_F=32+\frac{9}{5}t$　∴　当$t=t_F$时

即可由　$t=32+\frac{9}{5}t$，解得　$t=-\frac{32\times 5}{4}=-40$

故在$-40°C$时　$t_F=t$

（2）又∴$T=273.15+t$

∴　当$T=t_F$时　则即 $273.15+t=32+\frac{9}{5}t$

解得：　$t=\frac{241.15\times 5}{4}=301.44$,

∴　$T=273.15+301.44=574.59K$

故在$T=574.59K$时　$T=t_F$

（3）∵　$T=273.15+t$，∴若$T=t$　则有

$273.15+t=t$　显而易见此方程无解，因此不存在$T=$

t的情况。

1-2　定容气体温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时，其中气体的压强为50mmHg。

（1）用温度计测量300K的温度时，气体的压强是多少？

（2）当气体的压强为68mmHg时，待测温度是多少？

解：对于定容气体温度计可知：$T(P) = 273.16K \frac{P}{P_{tr}}$

$$(1)\quad P_1 = \frac{P_{tr} T_1}{273.16} = \frac{50 \times 300}{273.16} = 55mmHg$$

$$(2)\quad T_2 = 273.16K \frac{P_2}{P_{tr}} = 273.16K \frac{68}{50} = 372K$$

1-3　用定容气体温度计测得冰点的理想气体温度为273.15K，试求温度计内的气体在冰点时的压强与水的三相点时压强之比的极限值。

解：根据 $T = \lim_{P_{tr}\to 0} T(P) = 273.16K \lim_{P_{tr}\to 0} \frac{P}{P_{tr}}$

已知　冰点 $T = 273.15K$

$$\therefore \quad \lim_{P_{tr}\to 0} \frac{P}{P_{tr}} = \frac{T}{273.16K} = \frac{273.15K}{273.16K} = 0.99996。$$

1-4　用定容气体温度计测量某种物质的沸点。原来测温泡在水的三相点时，其中气体的压强 $P_{tr} = 500mmHg$；当测温泡浸入待测物质中时，测得的压强值为P=734mmHg，当从测温泡中抽出一些气体，使P_{tr}减为200mmHg

时，重新测得P＝293.4mmHg，当再抽出一些气体使P_{tr}减为100mmHg时，测得P＝146.68mmHg。试确定待测沸点的理想气体温度。

解： 根据　$T = 273.16K \cdot \frac{P}{P_{tr}}$

$$T_1 = 272.16K \frac{P_1}{P_{tr1}} = 273.16K \frac{734}{500} = 401.0K$$

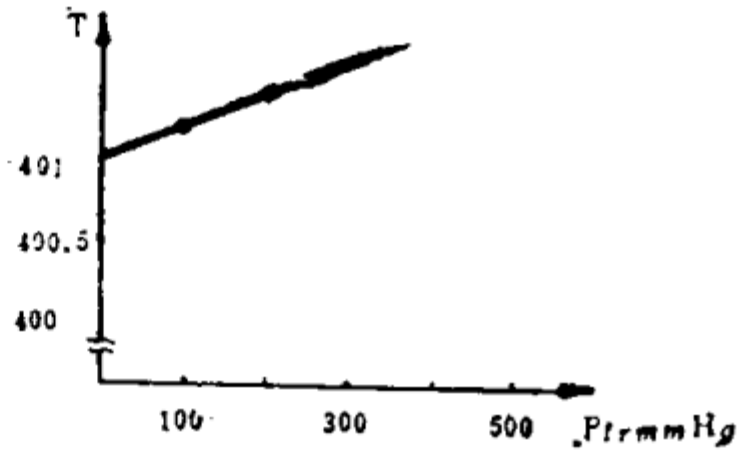
$$T_2 = 273.16K \frac{P_2}{P_{tr2}} = 273.16K \frac{293.4}{200}$$

$$= 400.7K$$

$$T_3 = 273.16K \frac{P_3}{P_{tr3}} = 273.16K \frac{146.68}{100}$$

从理想气体温标的定义：

$T = 273.16K \lim_{P_{tr}\to 0} \frac{P}{P_{tr}}$依以上两次所测数据，作 T—P图看趋势得出$P_{tr}\to 0$时，T 约为400.5K亦即沸点为400.5K。



题1—4图

1-5　铂电阻温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时，铂电阻的阻值为90.35欧姆。当温度计的测温泡与待测物体接触时，铂电阻的阻值为90.28欧姆，试求待测物体的温度，假设温度与铂电阻的阻值成正比，并规定水的三相点为273.16K。

解： 依题给条件可得　$T = \alpha R$　　则$\alpha = \frac{T}{R} = \frac{T_{tr}}{R_{tr}}$

故 $T = \frac{T_{tr}}{R_{tr}} \cdot R = \frac{273.16K}{90.35\Omega} 90.28\Omega \doteq 272.9K$

1-6　在历史上，对摄氏温标是这样规定的：假设测温属性X随温度t作线性变化，即

$$t = aX + b$$

并规定冰点为$t = 0°C$，汽点为$t = 100°C$。

设X_i和X_s分别表示在冰点和汽点时X的值，试求上式中的常数a和b。

解： ∵　$t = aX + b$　由题给条件可知

$$\begin{cases} aX_i + b = 0 \cdots\cdots\cdots\cdots ① \\ aX_s + b = 100 \cdots\cdots\cdots ② \end{cases}$$

由②—①得

$$a(X_s - X_i) = 100°C$$

$$\therefore \quad a = \frac{100°C}{X_s - X_i} \cdots\cdots ③\text{将③式代入①式得}$$

$$b = \frac{-100°C\,X_i}{X_s - X_i}$$

1-7　水银温度计浸在冰水中时，水银柱的长度为4.0cm；温度计浸在沸水中时，水银柱的长度为24.0cm。

（1）在室温22.0°C时，水银柱的长度为多少？

（2）温度计浸在某种沸腾的化学溶液中时，水银柱的长度为25.4cm，试求溶液的温度。

解： 设水银柱长l与温度t成线性关系：

$l = at + b$　当$t = 0°C$时　则$l_0 = a \cdot o + b$

$\therefore$　$b = l_0$。代入上式　　$l = at + l_0$。

当$t_1 = 100°C$时　则$l_1 = at_1 + l_0$。

$$\therefore \quad a = \frac{l_1 - l_0}{t_1}$$

$$(1)\quad l=\frac{l_1-l_0}{t_1}t+l_0=\frac{24.0-4.0}{100}\times 22+4.0$$

$$=8.4(cm)$$

$$(2)\quad t'=\frac{l'-l_0}{a}=\frac{25.4-4.0}{\frac{24.0-4.0}{100}}=107^\circ C$$

1-8 设一定容气体温度计是按摄氏温标刻度的，它在冰点和汽点时，其中气体的压强分别为0.400atm 和0.546 atm。

（1）当气体的压强为0.100atm时，待测温度是多少？

（2）当温度计在沸腾的硫中时（硫的沸点为444.60 °C），气体的压强是多少？

解： 设P与t为线性关系：$P=at+b$

由题给条件可知：当$t_1=0^\circ$时有

$$0.400=a\times 0+b \qquad \therefore \quad b=0.400atm$$

当$t_2=100^\circ C$时得：$a=\frac{0.546-0.400}{100}$

$$=0.00146atm/^\circ C$$

$$\therefore \quad P=0.00146+0.400(atm)$$

由此而得（1）$P=0.100atm$时

$$t=\frac{P-0.400}{0.00146}=\frac{0.100-0.400}{0.00146}\doteq -205^\circ C$$

（2）$t'=444.6^\circ C$时，

$$P'=0.00146\times 444.60+0.400=1.049(atm)$$

解法二 若设t与P为线性关系$t=ap+b$利用第六题公式可得：

$$a = \frac{100}{X_s - X_i} = \frac{100}{P_2 - P_1} = \frac{100}{0.546 - 0.400}$$

$$= 685°C/atm$$

$$b = \frac{-100X_i}{X_s - X_i} = \frac{-100P_1}{P_2 - P_1} = \frac{-100 \times 0.400}{0.546 - 0.400}$$

$$= -274°C$$

由此可得：（1）$P = 0.100atm$时

$$t = 685 \times 0.100 + (-274) = -205°C$$

（2）$t' = 444.6°C$时

$$P' = \frac{t' - b}{a} = \frac{444.60 + 274}{685} \doteq 1.049atm$$

1-9 当热电偶的一个触点保持在冰点，另一个触点保持任一摄氏温度t时，其热电动势由下式确定：

$$\varepsilon = \alpha t + \beta t^2$$

式中$\alpha = 0.20$毫伏·度$^{-1}$，$\beta = -5.0 \times 10^{-4}$毫伏·度$^{-2}$

（1）试计算当$t = -100°C$，$200°C$，$400°C$和500°C时热电动势ε的值，并在此温度范围内作$\varepsilon - t$图。

（2）设用ε为测温属性，用下列线性方程来定义温标t^*：　　$t^* = a\varepsilon + b$

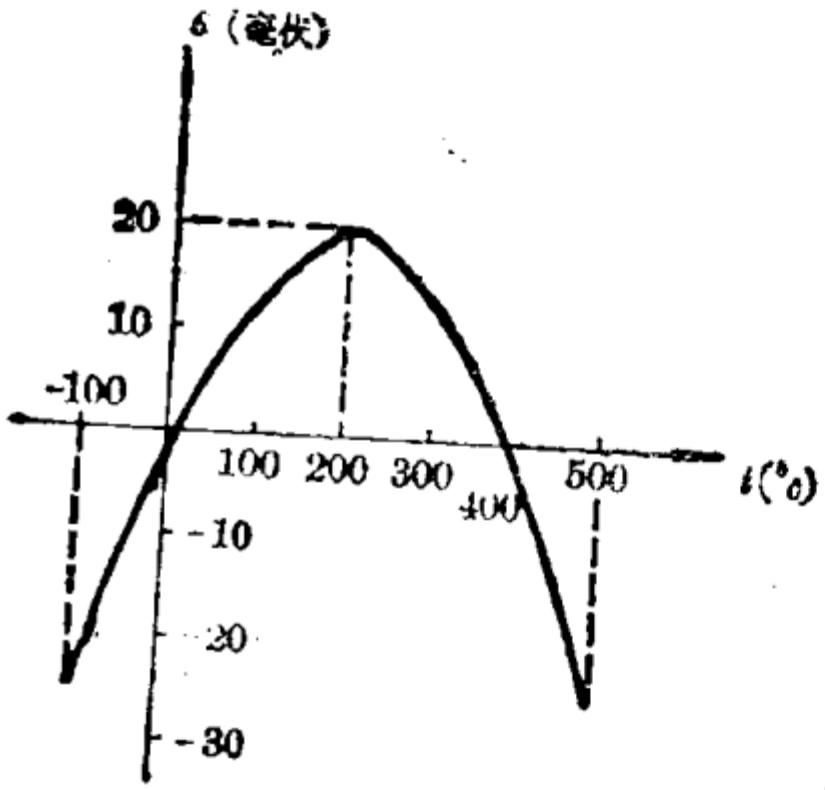
并规定冰点为$t^* = 0$，汽点为$t^* = 100°C$，试求出a和b的值，并画ε—t^*图。

（3）求出与$t = -100°C$，$200°C$，$400°C$和$500°C$对应的t^*值，并画出t—t^*图

（4）试比较温标t和温标t^*。

解：令$t_1 = -100°C$　$t_2 = 200°C$，$t_3 = 400°C$

$t_4 = 500°C$



题1—9图（1）

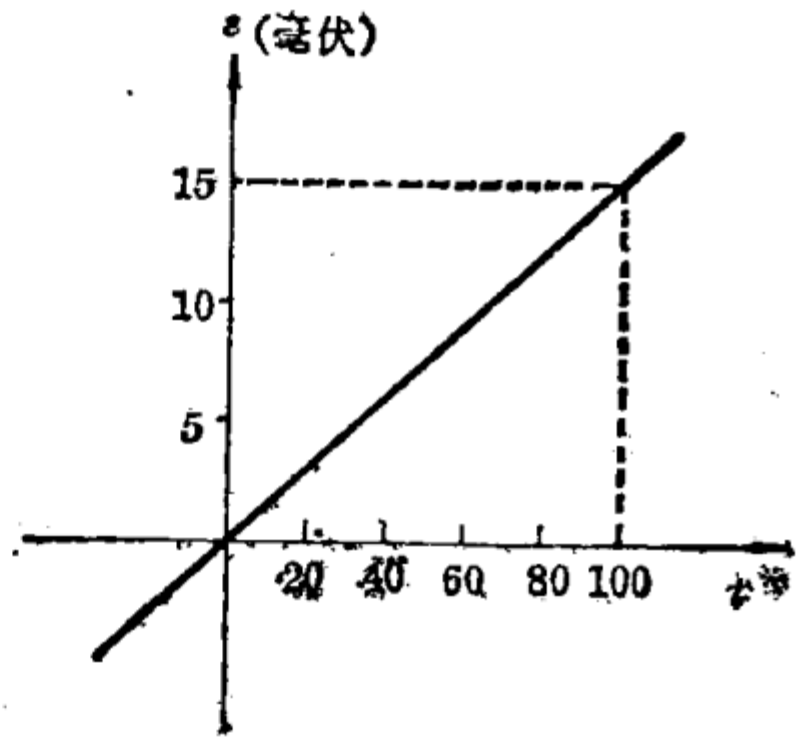
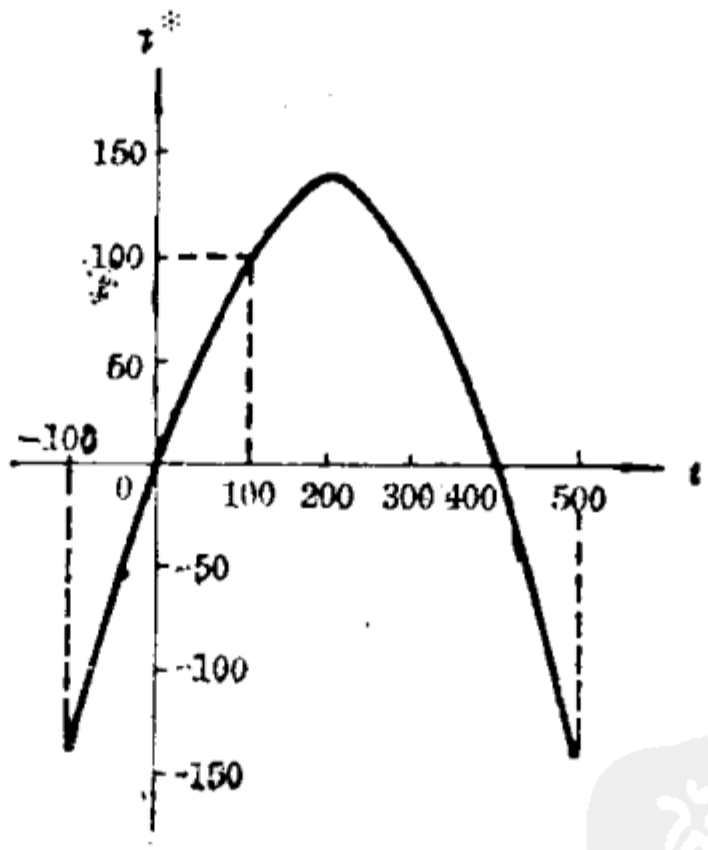


图1—9图（2）



题1—9图（3）

（1）$\varepsilon_1 = \alpha t_1 + \beta_1 t_1^2 = -25\text{mv}$

$\varepsilon_2 = 0.2 \times 200 + (-5.0 \times 10^{-4}) \times 200^2 = 20\text{mv}$

$\varepsilon_3 = 0.2 \times 400 + (-5.0 \times 10^{-4}) \times 400^2 = 0$

$\varepsilon_4 = 0.2 \times 500 + (-5.0 \times 10^{-4}) \times 500^2 = -25\text{mv}$

（2）∵ 在冰点时$t_{冰} = 0°C$，汽点 $t_{汽} = 100°C$，

而$\varepsilon = \alpha t + \beta t^2$，α、β已知

$\therefore$ $\varepsilon_{冰} \doteq \alpha t_{冰} + \beta t_{冰}^2 = 0$

$\varepsilon_{汽} = \alpha t_{汽} + \beta t_{汽}^2 = 15(mv)$

$\therefore$ $t^* = a\varepsilon + b$ $\therefore$ $\begin{cases} 0 = a \cdot 0 + b \\ 100 = a \times 15 + b \end{cases}$

解得 $\begin{cases} a = \dfrac{20}{3} \doteq 6.67 \\ b = 0 \end{cases}$

$\therefore$ $t^* = 6.67\varepsilon$

（3）$t^* = a\varepsilon = a(\alpha t + \beta t^2)$

当$t_1 = -100°C$时$t^*_1 = a\varepsilon = \dfrac{20}{3}(-25) = -167℃$

当$t_2 = 200°C$时，$t_2^* = \dfrac{20}{3} \times 20 = 133℃$

当$t_3 = 400°C$时，$t_3^* = \dfrac{20}{3} \times 0 = 0℃$

当$t_4 = 500°C$时，$t_4^* = \dfrac{20}{3} \times (-25) = -167℃$

（4）温标t和温标t*只有在汽点和沸点具有相同的值，t*随ε线性变化，而t不随ε线性变化，所以用ε作为测温属性的t*温标比t温标优越，计算方便，但日常所用的温标是摄氏温标，t与ε虽非线性变化，却能直接反应熟知的温标，因此各有所长。

1-10 用L表示液体温度计中液柱的长度。定义温标t*与L之间的关系为 $t^* = a\ln L + b$式中a、b为常数，规定冰点为$t_i^* = 0°$，汽点为$t_s^* = 100°$。设在冰点时液柱的长度为$L_i = 5.0cm$，在汽点时液柱的长度$L_s = 25.0cm$，试

求$t^*=0°$到$t^*=10°$之间液柱长度差以及$t^*=90°$到$t^*=100°$之间液柱的长度差。

解： 由题给条件可得：

$$t^*_i = a\ln L_i + b = a\ln 5 + b \qquad (1)$$

$$t^*_s = a\ln L_s + b = a\ln 25 + b \qquad (2)$$

解联立方程①②得

$$a = \frac{t_s^* - t_i^*}{\ln L_s - \ln L} = \frac{100}{\ln 25 - \ln 5} = 62.1$$

$$b = -a\ln 5 = -6.21 \times 1.61 \doteq -100$$

$$\therefore \quad t^* = a\ln L + b \quad \therefore \ln L = \frac{t^* - b}{a} \text{ 则 } L = e^{\frac{t^*-b}{a}}$$

$$\therefore \quad \Delta L_1 = L_{10} - L_i = e^{\frac{10+100}{62.1}} - e^{\frac{0+100}{62.1}}$$

$$= e^{1.77} - e^{1.61} = 0.9(cm)$$

$$\Delta L_2 = L_s - L_{90} = e^{\frac{100+100}{62.1}} - e^{\frac{90+100}{62.1}}$$

$$= 3.6cm$$

1-11 定义温标t^*与测温属性X之间的关系为

$$t^* = \ln(KX)$$

式中K为常数。

（1）设X为定容稀薄气体的压强，并假定在水的三相点为$t^*=273.16°$，试确定温标t^*与热力学温标之间的关系。

（3）在温标t^*中，冰点和汽点各为多少度？

（2）在温标t^*中，是否存在0度？

解：（1）根据理想气体温标 $T = 273.16K\frac{P}{P_{tr}}$

$$\therefore \quad P = \frac{P_{tr}T}{273.16K}, \text{ 而 } X = P$$

$$\therefore \quad t^* = \ln(KP) = \ln\left(\frac{KP_{tr}}{273.26K}\cdot T\right) \quad ①$$

由题给条件，在三相点时$t^* = 273.16°$　$T = 273.16\ K$ 代入式

$$273.16 = \ln\frac{KP_{tr}\cdot 273.16K}{273.16K} = \ln KP_{tr}$$

$$\therefore \quad KP_{tr} = e^{273.16}$$代入①式得

$$t^* = \ln\left(e^{273.16}\frac{T}{273.16K}\right)$$

（2）冰点$T = 273.15K$代入②式得

$$t^* = \ln\left(e^{273.16}\frac{273.15K}{273.16K}\right) = 273.16°$$

（3）汽点$T = 373.15K$　　代入②式得

$$t^* = \ln\left(e^{273.16}\frac{373.15K}{273.16K}\right.$$

$$= \ln e^{273.16} + \ln 1.365$$

$$= 273.16 + 0.311 = 273.47(\text{度})$$

（4）若$t^* = 0$，则有$0 = \ln\left(e^{273.16}\frac{T}{273.16K}\right)$

$$\therefore \quad e^{273.16}\frac{T}{273.16K} = 1$$

从数学上看，$T = \frac{273.16K}{e273.16}$不小于0，说明$t^*$有0度存在，但实际上，在此温度下，稀薄汽体可能已液化，0度不能实测。

1-12　一立方容器，每边长20cm其中贮有1.0atm，

300K的气体，当把气体加热到400K时，容器每个壁所受的压力为多大?

解：对一定质量的理想气体其状态方程为

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\quad 因V_1=V_2,\ \therefore \frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2},$$

$$P_2=\frac{P_1T_2}{T_1}=\frac{1\times 400}{300}=1.33(atm)$$

而 $1atm=1.01325\times10^5P_a=1.01325\times10^6N/m^2=10.1325N/cm^2$

$\therefore\ P_2=1.33\times10.1325=13.5(N/cm^2)$

故 $F=P_2S=P_2\cdot1^2=13.5\times20^2=5.4\times10^3(N)$

1-13 一定质量的气体在压强保持不变的情况下，温度由50℃升到100℃时，其体积将改变百分之几?

解：根据方程$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$ ∵ $P_1=P_2$

$$\therefore\ \frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2},\ V_2=\frac{V_1T_2}{T_1}=\frac{373}{323}V_1$$

$$=1.155V_1$$

则体积改变的百分比为 $W=\frac{V_2-V_1}{V_1}$

$$=\frac{1.155V_1-V_1}{V_1}=15.5\%$$

1-14 一氧气瓶的容积是32l，其中氧气的压强是130atm，规定瓶内氧气压强降到10atm时就得充气，以免混入其他气体而需洗瓶，今有一玻璃室，每天需用1.0atm氧气400l，问一瓶氧气能用几天。

解：先作两点假设，①氧气可视为理想气体②在使用氧

气过程中温度T不变。则：

$$由 PV = \frac{M}{\mu} RT \quad 可有 M = \frac{PV\mu}{RT}$$

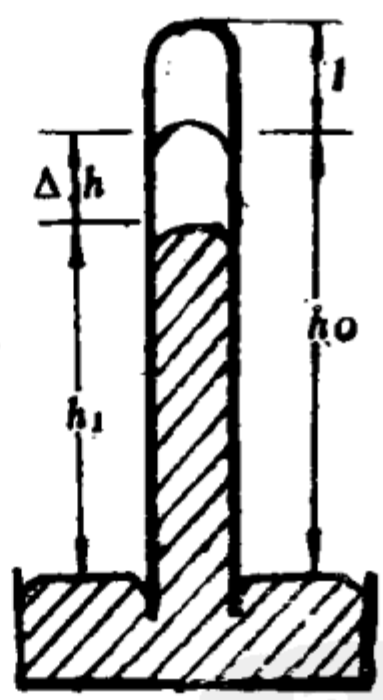
$$每天用掉的氧气质量为 M_1 = \frac{P_1 V_1 \mu}{R T_1}$$

$$瓶中剩余氧气的质量为 M_2 = \frac{P_2 V \mu}{R T}$$

$$\therefore \quad n = \frac{M - M_2}{M_1} = \frac{PV - P_2 V}{P_1 V_1}$$

$$= \frac{(130 - 10) \times 32}{1 \times 400} = 9.6(天)$$

1-15 水银气压计中混进了一个空气泡，因此它的读数比实际的气压小，当精确的气压计的读数为768mmHg时，它的读数只有748mmHg，此时管内水银面到管顶的距离为80mm。问当此气压计的读数为734mmHg时，实际气压应是多少。设空气的温度保持不变，



题1—15图

解：设管子横截面为S，在气压计读数为 $h_0 = 78$ mm Hg和$h = 734$mmHg时，管内空气压强分别为P_1和P_2，根据静力平衡条件可知

$$P_1 = P_0 - h_0 \qquad P_2 = P - h$$，由于T、M不变

$$\therefore \quad 根据方程 \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

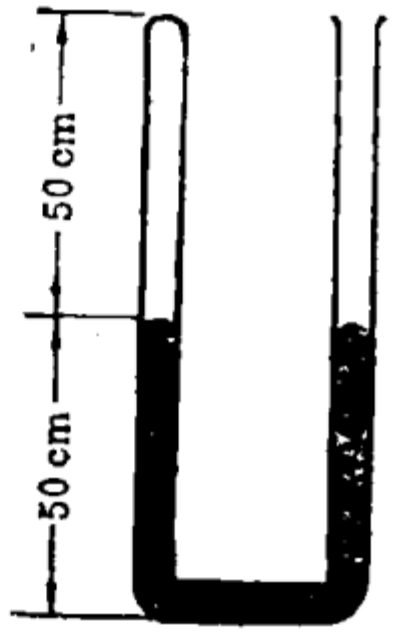
有$P_1 V_1 = P_2 V_2$，而$V_1 = 1S$，$V_2 = (1 + \Delta h)S$

$= (1 + h_0 - h)S$

$$P = h + \frac{(p_0 - h_0)1}{1 + h_0 - h} = 734 + \frac{20 \times 80}{80 + 14}$$

$$= 734 + \frac{1600}{94} \doteq 751\,mmHg$$

1-16　截面为$1.0cm^2$的粗细均匀的U形管，其中贮有水银，高度如图1—16所示。今将左侧的上端封闭，将其右侧与真空泵相接，问左侧的水银将下降多少？设空气的温度保持不变，压强75cmHg



题1—16图

解：根据静力平衡条件，右端与大气相通时，左端的空气压强为大气压$P_0 = 75cmHg$；当右端与真空泵相接时，左端空气压强为$P = \Delta l$·（两管水银柱高度差）

设左端水银柱下降$X = \frac{1}{2}\Delta l = \frac{1}{2}P$

∴　$P = 2X$　　∵　$PV =$常数

∴　$P_0 V_0 = PV$　　即　$75 \times 50 = 2X(50 + X)$

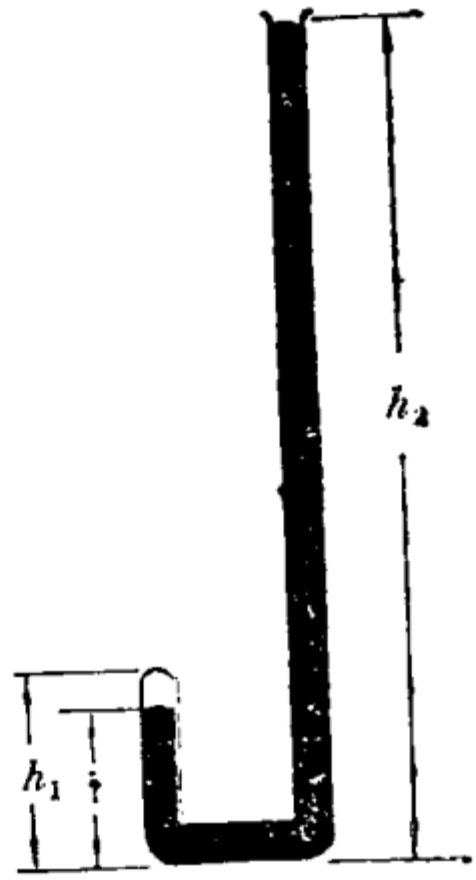
整理得：$X^2 + 50X - 25 \times 75 = 0$　　∴ $X = 25(cm)$

舍去$X = -75$

1-17　图1—17所示为一粗细均匀的J形管，其左端是封闭的，右侧和大气相通，已知大气压强为75cmHg，$h_1 = 20cm$，$h_2 = 200cm$，今从J形管右侧灌入水银，问当右

侧灌满水银时，左侧水银柱有多高，设温度保持不变，空气可看作理想气体。

解：设从J 形管右侧灌满水银时，左侧水银柱高 为h。假设管子的直径 与h_1 相比很小，可忽略不计，因 温 度 不变，则对封闭在左 侧 的 气 体有：$P_1V_1=P_2V_2$，



题1—17图

而　$P_1=P_0=75cmHg$

$P_2=P_0+(h_2-h_1)$

$V_1=h_1S$

$V_2=(h_1-h)S$

（S为管的截面积）

∴　$P_0h_1S=[P_0+(h_2-h)]\cdot(h_1-h)\cdot S$

$75\times20=(275-h)(20-h)$

$h^2-295h-4000=0$　　解得：

$$h=\frac{295\pm\sqrt{295^2-1600}}{2}=\frac{295\pm266}{2}$$

∴　　$h=28\cdot5cm$ 舍去　　$h=14\cdot5cm$

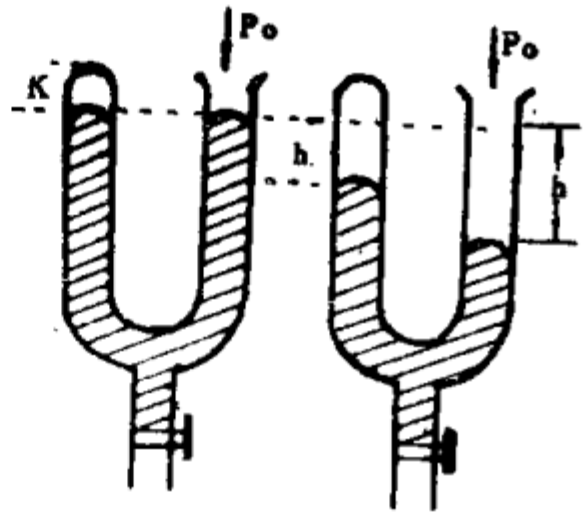
1-18　如图 1 —18所示，两个截面相同的连通管，一为开管，一为闭管，原来两管内水银面等高。今打开活塞使水银漏掉一些，因此开管内水银下降了h，问闭管内水 银 面下降了多少？设原来闭管内水银面上空气柱的高度R 和大气压强为P_0，是已知的。

解：设管截面积为S，原闭管内气柱长为R 大气压 为P

闭管内水银面下降h′后，其内部压强为P。对闭管内一定质量的气体有：



题1—18图



题1—18图

$$P_0KS = P(K+h')S$$

$$P = \frac{P_0K}{K+h'}$$ 以水银柱高度为压强单位：

$$P_0 - P = h - h', \quad \therefore P = P_0 - h + h'$$

$$\frac{P_0K}{K+h'} = P_0 - h + h',$$

$$P_0K = (K+h')(P_0 - h + h')$$

$$P_0K = P_0K + P_0h' - hk - hh' + h'K + h'^2$$

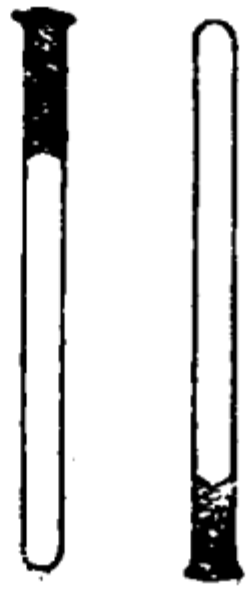
$$h'^2 + (P_0 + K - h)h' - hk = 0$$

$$h' = \frac{-(P_0 + K - h) \pm \sqrt{(P_0 + K - h)^2 + 4hK}}{2}$$

取正值，即得 $h' = \frac{\sqrt{(p+k-h)^2 + 4hk} - (p_0 + k - h)}{2}$

1-19 一端封闭的玻璃管长l = 70.0cm，贮有空气，气体上面有一段长为h = 20.0cm的水银柱，将气柱封住，水

银面与管口对齐，今将玻璃管的开口端用玻璃片盖住，轻轻倒转后再除去玻璃片，因而使一部分水银漏出。当大气压为75.0cmHg时，留在管内的水银柱有多少长？



题1—19图

解：设在正立情况下管内气体的压强为P_1，以水银柱高度表示压强，

$$P_1 = P_0 + h = 75 + 20$$

$$= 95(cmHg)$$

倒立时，管内气体的压强变为P_1'，水银柱高度为h'

$P_0 = P_1' + h'$ $\therefore P_1' = P_0 - h'$ 由于在倒立过程温度T不变，$\therefore (P_0 - h')(1 - h')S = P(1 - h)S$

$$(75 - h')(70 - h') = 95(70 - 20)$$

$$h'^2 - 145h' + 75 \times 70 - 95 \times 50 = 0$$

解之并 取$h' < 1$的值得$h' = \dfrac{145 - 138}{2} = 3.5cm$

1-20 求氧气在压强为10.0atm、温度为27℃时的密度。

解：已知氧的$\mu = 32g/mol$

$$\therefore \quad PV = \frac{M}{\mu}RT, \quad \therefore \rho = \frac{M}{V} = \frac{P\mu}{RT}$$

$$= \frac{10 \times 32}{0.082 \times 300} = 13.0g/l$$

1-21 容积为10l的瓶内贮有氢气，因开关损坏而漏气，在温度为7.0℃时，气压计的读数为50atm。过了些时

候，温度上升为17℃，气压计的读数未变，问漏去了多少质量的氢。

解：当$T_1=280K$，$P_1=50atm$时，容器内氢气的质量为：$M_1=\frac{P_1V_1\mu}{RT_1}$

当$T_2=290K$，$P_2=50atm$时，容器内氢气的质量为：

$$M_2=\frac{P_2V_2\mu}{RT_2}$$

故漏去氢气的质量为 $\Delta M=M_1-M_2=\frac{P_1V_1\mu}{RT_1}-\frac{P_2V_2\mu}{RT_2}=\frac{\mu}{R}\left(\frac{50\times10}{280}-\frac{50\times10}{290}\right)=1.5(g)$

1-22　一打气筒，每打一次可将原来压强为$P_0=1.0$ atm，温度为$t_0=-3.0℃$，体积$V_0=4.0l$的空气压缩到容器内。设容器的容积为$v=1.5\times10^3l$问需要打几次气，才能使容器内的空气温度为$t=45℃$，压强为$P=2.0atm$。

解：打气后压强为：$2P_0=2.0atm$，题上未说原来容器中的气体情况，可设原来容器中没有空气，设所需打气次数为n，则

$$P_0n\times4.0=\frac{M}{\mu}R\times270 \qquad (1)$$

$$2P_0\times1500=\frac{M}{\mu}R\times318 \qquad (2)$$

(1)÷(2)得：$n=\frac{270\times2\times1500}{318\times4}=637(次)$

1-23　一气缸内贮有理想气体，气体的压强、摩尔体积和温度分别为P_1、V_1、和T_1，现将气缸加热，使气体的压

强和体积同时增大。设在这过程中，气体的压强P和摩尔体积v满足下列关系式：　　$p=kv$　　其中k为常数

（1）求常数k，将结果用P_1，T_1和普适气体常数R表示。

（2）设$T_1=200K$，当摩尔体积增大到$2v_1$时，气体的温度是多高？

解：根据1mol理想气体状态方程$PV=RT$和过程方程　$P=kv$有

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}=R,\ P_1=kv_1\ \left(v_1=\frac{P_1}{k}\right)$$

$$P_2=KV_2$$

（1）$\therefore \frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_1^2}{kT_1}=R\quad \therefore k=\frac{P_1^2}{RT_1}$

（2）$\therefore \frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2},\ \frac{kv_1^2}{T_1}=\frac{kv_2^2}{T_2}$

而$v_2=2v_1$

$\therefore \frac{1}{T_1}=\frac{4}{T_2}$，则$T_2=4T_1=4\times200=800K$

1-24　图1—24为测量低气压的麦克劳压力计的示意图，使压力计与待测容器相连，把贮有水银的瓶R缓缓上提，水银进入容器B，将B中的气体与待测容器中的气体隔开。继续上提瓶R，水银就进入两根相同的毛细管K_1和K_2内，当K_2中水银面的高度差$h=23mm$设容器B的容积为$V_B=130cm^3$，毛细管直径$d=1.1mm$，求待测容器中的气压。

解：设K_1管体积ΔV，当水银瓶R上提时，水银上升到虚线处，此时B内气体压强与待测容器的气体压强相等。以B内气体为研究对象，当R继续上提后，K_1内气体压强

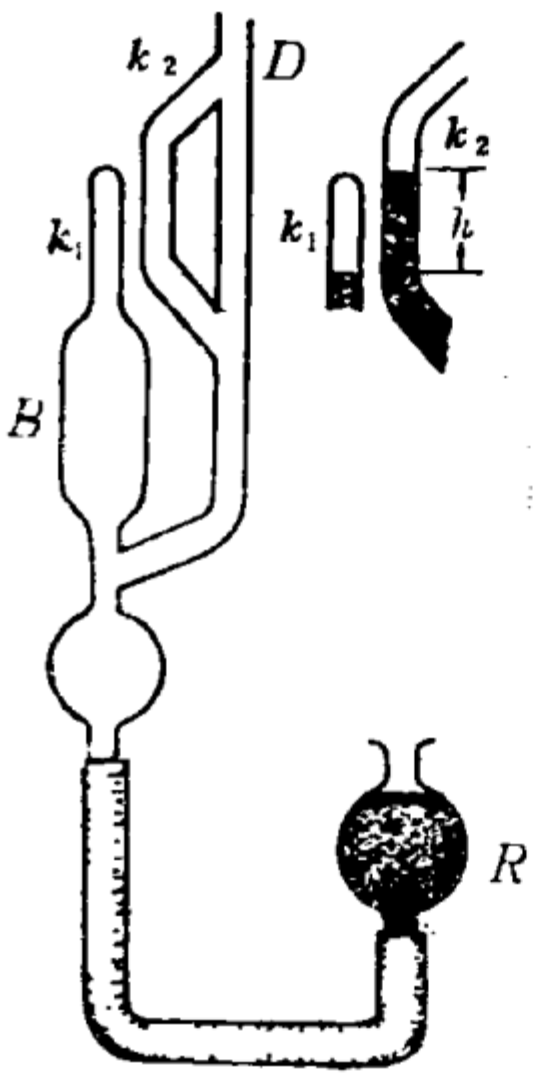
增大到p + h，由于温度可视为不变，则根据 玻—马 定律，有

$$P(V_B+\Delta V)=(p+h)(\frac{d^2}{4}\pi h)\text{ 由于 }\quad V_B\gg\Delta V$$

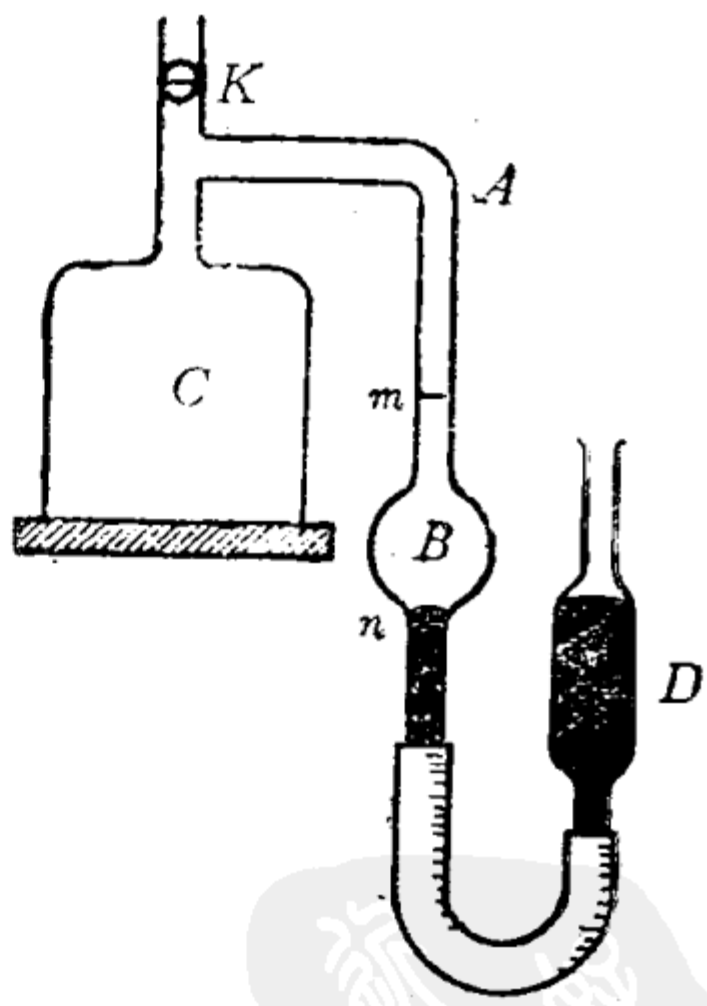
$$P\ll h$$

$$\therefore PV_B\doteq(p+h)(\frac{\pi}{4}\ d^2h)\doteq h^2\frac{d^2}{4}\pi$$

$$P=\frac{h^2d^2\pi}{4V_B}=3.9\times10^{-3}(mmHg)$$



题1—24图



题1—25图

1-25　用图1—25所示的容积计测量某种轻矿 物的 密下操作步骤和实验数据如下：

（ 1 ）打开活拴K，使管A B和罩C与大气相通。上度移动D，使水银面在n处。

（2）关闭K，往上举D，使水银面达到m处。这时测得B.D两管内水银面的高度差$h_1 = 12.5cm$。

（3）打开K，把400g的矿物投入C中使水银面重密与对齐，关闭K。

（4）往上举D，使水银面重新到达m处，这时测得B、D两管内水银面的高度差$h_2 = 23.7cm$。

已知罩C和AB管的容积共为$1000cm^3$，求矿物的密度。

解：设容器B的容积为V_B，矿物的体积为$V_{矿}$，P_0为大气压强，当打开K时，罩内压强必为P_0，步骤（2）中罩内压强为$P = P_0 + h_1$，步骤（4）中，罩内压强为$P' = P_0 + h_2$，假设操作过程中温度可视不变，则玻—马定律立

未放矿石时：$(P_0 + h_1)V = P_0(V + V_B)$

放入后：$(V - V_{矿})(P_0 + h_2) = P_0(V + V_B - V_{矿})$

解联立方程得 $V_{矿} = \dfrac{(h_2 - h_1)V}{h_2}$

$$\rho = \frac{M_{矿}}{V_{矿}} = \frac{M_{矿}h_2}{(h_2 - h_1)V} = \frac{400 \times 23.7}{(23.7 - 1.25) \times 1000}$$

$$= 0.8(g/cm^3)$$

1-26　一抽气机转速$\omega = 400$转/分，抽气机每分钟能够抽出气体20l，设容器的容积$V = 2 \cdot 01$，问经过多少时间后才能使容器的压强由$P_0 = 760mmHg$降到$P_t = 1.0mmHg$

解：设抽气机每转一转时能抽出的气体体积为ΔV，则

$$\Delta V = \frac{V}{\omega} = \frac{20}{400} = \frac{1}{20}(l)$$

当抽气机转过一转后，容器内的压强由P_0降 到 P_1，忽略抽气过程中压强的变化而近似认为抽出压强为P_1 的 气 体 ΔV，因而有$P_0 V = (V + \Delta V)P_1$，

$$\therefore \quad P_1 = \frac{V}{\Delta V + V} \cdot P_0$$

当抽气机转过两转后，压强为

$$P_2 = \frac{V}{V + \Delta V} P_1 = \left(\frac{V}{V + \Delta V}\right)^2 P_0$$

当抽气机转过n转后，压强 $P_n = \left(\frac{V}{V + \Delta V}\right)^n \cdot P_0$

设当压强降到P_t时，所需时间为t分，转数$n = \omega t$

$$\therefore \quad P_t = \left(\frac{V}{V + \Delta V}\right)^{\omega t} \cdot P_0$$

$$\ln \frac{P_t}{P_0} = \omega t \ln \left(\frac{V}{V + \Delta V}\right)$$

$$t = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{\ln \frac{P_t}{P_0}}{\ln \frac{V}{V + \Delta V}} = \frac{\ln \left(\frac{1}{760}\right)}{\ln \left(\frac{40}{41}\right)^{400}}$$

$$= 0.67(\text{分})$$

1-27　按重量计，空气是由76%的 氮，23% 的 氧，约 1 %的氩组成的（其余成份很少，可以忽略），计算空气的平均分子量及在标准状态下的密度。

解：设总质量为M的空气中，氧、氮、氩的 质 量 分 别 M_1、M_2、M_3。氧、氮、氩的分子量分别为μ_1、μ_2、μ_3。

∴　空气的摩尔数

$$n = \frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \frac{M_3}{\mu_3}$$

$$= \left(\frac{76\%}{\mu_1} + \frac{23\%}{\mu_2} + \frac{1\%}{\mu_3}\right) M$$

则空气的平均摩尔质量，

$$\mu = \frac{M}{n\ \dfrac{0.76}{\mu_1} + \dfrac{0.23}{\mu_2} + \dfrac{0.01}{\mu_3}} = 28.9(g/mol)$$

即空气的平均分子量为28.9。空气在标准状态下的密度

$$\rho = \frac{P\mu}{RT} = \frac{1 \times 28.9}{0.82 \times 273} = 1.29(g/l)$$

1-28　把20℃，1.0atm，500cm³的氮气压入一容积为200cm³的容器，容器中原来已充满同温同压的氧气。试求混合气体的压强和各种气体的分压强，假定容器中的温度保持不变。

解： 根据道尔顿分压定律可知$P = P_{O_2} + P_{N_2}$又由状态方程 $PV = \frac{M}{\mu} RT$且温度、质量M不变。

$$\therefore \quad P_{N_2} \cdot V_2 = P_1 \cdot V_1$$

$$P_{N_2} = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1.0 \times 500}{200} = 2.5(atm)$$

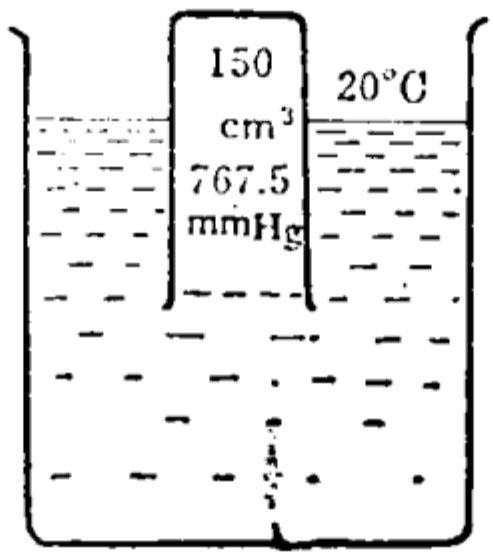
$$P_{O_2} = P_1 = 1.0(atm)$$

$$\therefore \quad P = P_{N_2} + P_{O_2} = 2.5 + 1.0 = 3.5(atm)$$

1-29　用排气取气法收集某种气体（见图1-29），气体在温度为20°C时的饱和蒸汽压为17.5mmHg，试求此气体在20°C干燥时的体积。

解： 容器内气体由水汽和某气体两部分组成，令某气体的压强为P_1

则其总压强　$P_0 = P_1 + P_2$



题1—29图

$$\therefore \quad P_1 = P_0 - P_2 = 767.5 - 17.5 = 750(mmHg)$$

t = 20°C干燥时，即气体内不含水汽，若某气体的压强也为$P_1 = 767.5mmHg$其体积V，则根据PV = 恒量（T、M一定）有$P_0V = P_1V_0$

$$\therefore \quad V = \frac{P_1V_0}{P_0} = \frac{750 \times 150}{767.5} = 147(cm^3)$$

1-30　通常称范德瓦耳斯方程中$\frac{a}{v^2}$一项为内压强，已知范德瓦耳斯方程中常数a，对二氧化碳和氢分别为$3.592 atm \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$和$0.244 atm \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$，试计算这两种气体在$\frac{v}{v_0} = 1$，0.01和0.001时的内压强，

$v_0 = 22.4 l \cdot mol^{-1}$。

解：根据内压强公式 $P = \frac{a}{v^2}$，设CO_2内压强为P，H_2的内压强为P_2。

当$\frac{v}{v_0} = 1$时，

$$P_1 = \frac{a_1}{v_0^2} \doteq 7.16 \times 10^{-3}(atm)$$

$$P_2 = \frac{a_2}{v_0^2} \doteq 4.87 \times 10^{-4}(atm)$$

当$\frac{v}{v_0} = 0.01$时

$$v = v_0 \times 0.01 = 22.4 \times 10^{-2}(l)$$

$$P_1 = \frac{a_1}{v^2} \doteq 71.6(atm)$$

$$P_2 = \frac{a_2}{v_2} \doteq 4.87(atm)$$

当$\frac{v}{v_0} = 0.001$时

$$v = v_0 \times 0.001 = 22.4 \times 10^{-3}(l)$$

$$P_1 = \frac{a_1}{v^2} \doteq 7.16 \times 10^{3}(atm)$$

$$P_2 = \frac{a_2}{v_2} \doteq 4.87 \times 10^{2}(atm)$$

1-31 一摩尔氧气，压强为1000atm，体积为0.0501，其温度是多少？

解：由于体积V较小，而压强较大，所以利用状态方程则必然出现较大的误差，因此我们用范氏方程求解

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = R\ T$$

式中 $a = 1.36 atm \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$

$b = 0.03183 l \cdot mol^{-1}$

$$\therefore\quad T = (P + \frac{a}{v^2})(v - b)/R \doteq 342(K)$$

1-32 试计算压强为100atm，密度为100g/l的氧气的温

度，已知氧气的范德瓦耳斯常数为$a=1.360 atm\cdot l^{2}\cdot mol^{-2}$，$b=0.031831\cdot mol^{-1}$。

解：设氧气的质量为M，所占的体积为V，则有

$$\rho=\frac{M}{V} \qquad \therefore M=\rho V。$$

根据范氏方程

$$\left(P+\frac{M^{2}}{\mu^{2}}\cdot\frac{a}{v^{2}}\right)\left(V-\frac{M}{\mu}b\right)=\frac{M}{\mu}RT$$

则有

$$\left(P+\frac{\rho^{2}}{\mu^{2}}\cdot a\right)\left(1-\frac{\rho}{\mu}b\right)=\frac{\rho}{\mu}RT$$

$$\therefore \quad T=\left(P+\frac{\rho^{2}}{\mu^{2}}\cdot a\right)\left(\frac{\mu}{\rho}-b\right)/R$$

代入数据得：$T\doteq 398(K)$

1-33　用范德瓦耳斯方程计算密闭于容器内质量M＝1.1 kg的二氧化碳的压强。已知容器的容积V＝20l，气体的温度$t=13^{\circ}C$。试将计算结果与用理想气体状态方程计算结果相比较。已知二氧化碳的范德瓦耳斯常数为$a=3.59 atm\cdot l^{2}\cdot mol^{-2}$，$b=0.042671\cdot mol^{-1}$。

解：（1）应用范氏方程计算：

$$\left(P+\frac{M^{2}}{\mu^{2}}\cdot\frac{a}{v^{2}}\right)\left(V-\frac{M}{\mu}b\right)=\frac{M}{\mu}RT$$

得出：

$$P=\frac{\frac{M}{\mu}RT}{V-\frac{M}{\mu}b}-\frac{M^{2}}{\mu^{2}}\cdot\frac{a}{v^{2}}$$

代入数据计算得：

$$P\doteq 25.35(atm)$$

（2）应用理想气体状态方程算：

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

$$P = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{RT}{V} = 25 \times \frac{0.082 \times 286}{20} \doteq 29.3 atm$$

小结：应用两种方程所得P值是不同的，用范氏 方程所得结果小于理想气体状态方程所得的P值。其原因是由于 理想气体状态方程忽略分子间作用力和气体分子本身所占的体积，所以使得计算的压强大于真实气体的压强。

第二章　气体分子运动论的基本概念

一、思　考　题

2·1　何谓理想气体？这个概念是怎样在实验的基础上抽象出来的？从微观结构来看，它与实际气体有何区别？

答：理想气体是真实气体在压强趋于零时的极限情形，是一种理想化的模型，它严格遵从理想气体状态方程。其实验基础是：（1）气体很容易被压缩（2）气体分子可以到达它所能到达的任何空间（这说明气体分子间的相互作用极弱）。（3）平衡状态下，气体的温度和压强都不随时间改变。在此基础上抽象出理想气体的微观模型：

（1）分子本身的线度和分子之间的平均距离相比可以忽略。因此可将分子看成没有大小（但注意分子是有质量、速度、动量和动能的）：

（2）分子之间及分子与器壁之间的相互作用力忽略不计（除碰撞外）：

（3）分子的碰撞可视为完全弹性碰撞。

在这三个方面，理想气体与真实气体是有区别的。

2·2　在推导理想气体压强公式的过程中，什么地方用到了理想气体的假设？什么地方用到了平衡态的条件？什么地方用到了统计平均的概念？

答：分子与器壁的弹性碰撞；分子的自由运动，除与器

壁碰撞外不受其他分子和器壁的作用力；分子在容器内通过的距离等于容器的长度；分子的体积略去不计都用到了理想气体的假设。

气体分子数密度n或气体的密度$\rho = nm$处处相等，用到了平衡态的条件。

$$P = nm\overline{V_x^2}, \quad \overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2} = \frac{1}{3}\overline{V^2}$$ 用了统计平均的概念；

2·3 设气体的温度为273K，压强为1.0atm。设想每个分子都处在相同的一个立方体的中心，试用阿伏伽德罗常数求这些小立方体的边长。取分子的直径为3.0×10^{-10}m，试将小立方体的边长与分子的直径（3.0×10^{-10}m）相比较。一摩尔水的体积为$1.8\times10^{-5}m^3$，重复上述计算，求出每个水分子所占的小立方体的边长，再将这个边长与分子的直径（3.0×10^{-10}m）相比较。

答：1mol的气体在标准状态下所占的体积为22.4升即$22.4\times10^{-3}m^3$，含有6.02×10^{23}个分子。因此每个分子所有的体积为$\frac{22.4\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}}$米^3。按题意设想每个分子占一小立方体，则小立方体的边长$L = \sqrt[3]{\frac{22.4\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}}} \doteq 3.34\times10^{-9}$米故L约为分子直径的11倍。

（2）1mol水的体积为$1.8\times10^{-5}m^3$。

其每一个水分子的体积为$\frac{1.8\times10^{-5}}{6.02\times10^{23}}m^3$ 其小立方体的边长 $L = \sqrt[3]{\frac{1.8\times10^{-5}}{6.02\times10^{23}}} \doteq 3.1\times10^{-10}$米L稍大于分

子的直径。

2·4　温度为273K的氧气贮在边长为0.30m的立方容器内，当一个分子下降的高度等于容器的边长时，其重力势能改变多少？试将重力势能的改变与其平均平动能相比较。

答：其重力势能的改变

$$\Delta E_P = mgh = 5.31\times10^{-26}\times0.3 = 15.93\times10^{-26}\ (J)$$

而分子平均动能 $\overline{\epsilon} = \frac{3}{2}KT = \frac{3}{2}\times1.38\times10^{-23}$

$$\times273 = 573.3\times10^{-23}$$

所以 $\frac{\overline{\epsilon}}{\Delta E_P} = \frac{573.3\times10^{-23}}{15.93\times10^{-26}} = 3.5\times10^{4}$ 故，$\overline{\epsilon} > \Delta E_P$。

2·5　气体处于平衡态时，其分子的平均速度多大？平均动量为多大？

答：虽然在平衡态时，其分子的平均速率为一确定的数值，然而由于热运动，向各个方向运动的分子平均说来都相同，故其平均速度为零，因而平均动量也为零。

2·6　气体处于平衡态时，按统计规律性有

$$\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2}$$

（1）如果气体处于非平衡态，上式是否成立？

（2）如果考虑重力的作用，上式是否成立？

（3）当气体整体沿一定方向运动时，上式是否成立？

答：（1）上式不成立。初始处于非平衡态的气体，必经自发过程趋于平衡态。如初始容器内各部分气体的密度不同，则必有扩散过程发生，各部分之间将有宏观的定向运动，显然，任一分子向各方向运动的几率均等的统计假设不成立，所以上式不成立。

（2）上式仍成立。诚然，重力场中的气体分子向下运动时速度将增大，向上运动时速度将减小，但，对大量分子而言，由于热运动和碰撞，任一分子向上和向下运动的几率均等，而且重力场是均匀的，所以任一分子的$\overline{v^2}_z$与重力场是否存在无关，而v_x和v_y显然不受重力场影响，故上式成立。在后面的§3·3中我们将看到，重力场中的，气体分子，按速度的分布与按位置的分布是相互独立的，分子在Z方向上的速度分布律$f(v_z)$与不考虑重力场时相同，从而由$f(v_z)$求得的$\overline{v_z}^2$不变。

（3）上式不成立。因为这时有宏观定向运动，分子各向运动几率均等的统计假设不成立。

2·7　在推导理想气体压强公式时，为什么可以不考虑分子间的相互碰撞？

答：我们知道理想气体压强公式的推导用到统计规律。从大量分子统计效果来看，当速度为v_i的分子因碰撞而发生速度的改变时，由于分子间的碰撞为完全弹性碰撞，所以必然有其它分子因为碰撞而获得了v_i的改变速度；又因为分子本身的大小忽略不计，所以其它被碰的分子到器壁的距离也与速度V_i的分子在不发生碰撞的情形下到器壁的距离完全一样。所以分子之间的相互碰撞并不影响讨论的结果，故在推导的过程中，可以不考虑分子之间的碰撞。

2·8　在推导理想气体的压强公式时，曾假设分子与器壁间的碰撞是完全弹性的。实际上，器壁可以是非弹性的，只要器壁和气体的温度相同，弹性和非弹性的效果没有什么不同。试解释之。

答： 所谓分子碰撞是完全弹性的，是分子和分子碰撞后分子并不发生形变而损耗动能。气体分子与器壁分子的碰撞也是如此。所谓器壁是非弹性的，是说器壁在宏观的作用力下发生永久变形。设想用非弹性材料作一容器，其外壁用刚性材料包围。使其外壁固定。当容器盛入气体后，则内壁因气压的作用面向外移动，结果使器壁变薄。在这过程中，气体对外作功，温度应降低一些、及至器壁厚度不再变时，也就是内壁不动时，气体分子对器壁碰撞时又不作功，动能不再损失，我们讨论压强公式时正是这种平衡时情况，故与器壁的弹性、非弹性无关。

2·9 设想在理想气体内部取一小截面 d A，则 两 边气体将通过d A 互施压力。试从分子运动论的观点阐明 这个压力是怎样产生的，并证明压强同样为 $p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}$。

答： 这个压力是由大量分子的频繁碰 撞 产 生的，平衡状态下，理想气体内部各点在各个方向上的压 强 都 相 同，（和液体类似），故d A两边气体对d A的压强大小 相 等，求压强时只需求出d A一边气体对d A的压强，故和求气体对器壁的压强时方法相同，具体推证参看《热学》P_{51} 到P_{53}，有 $P = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}$。

2-10 保持气体的压强恒定，使其温度升高一倍，则每秒与器壁碰撞的气体分子数以及每个分子在碰撞时施于器壁的冲量将如何变化？

答： 当P为恒定时，当 T 增加一倍，则 体 积 V 增 加一倍。故分子的数密度将减少一倍。根据 $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} K T$ 知 T 增

加一倍时，$\bar{\epsilon}$增大一倍。由$\bar{\epsilon}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}$可知$\sqrt{\overline{v_2^2}}=\sqrt{2}\sqrt{\overline{v_1^2}}$，即温升后的方均根速率为原来的$\sqrt{2}$倍，故每一气体分子在碰撞时施于器壁的冲量将增为原来的$\sqrt{2}$倍，每秒内一分子与器壁碰撞次数增为原来的$\sqrt{2}$倍，而由于分子数密度为原来的$\frac{1}{2}$，所以每秒钟碰在单位面积器壁上的分子数为原来的$\sqrt{2}\cdot\frac{1}{2}=\frac{1}{\sqrt{2}}$，所以在P一定的情况下每秒与器壁碰撞的分子数将减为原来的$\frac{1}{\sqrt{2}}$。

因为T增大时，分子运动速度变大，故每个分子在碰撞时施于器壁的冲量变大。

2·11　温度的实质是什么？对单个分子能说它的温度有多高吗？为什么？

答：温度反映了组成系统的大量分子无规则运动的剧烈程度。它是大量分子热运动的集体表现，所以对于单个分子不能说它的温度有多高。

2·12　从分子运动论的观点说明大气中氢含量极少的原因。

答：因为氢的质量较大气中的其他成分气体如氧、CO_2、氮等的质量都小，由$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3KT}{m}}$可知$\sqrt{\overline{v^2}}$与$\sqrt{m}$成反比，故氢气易于脱离地球的引力而离开大气层。所以大气中氢含量极少。

2·13　一瓶氧气，在高速运输的过程中突然被迫停止下来，瓶内氧气的压强和温度会有什么变化？

答：一瓶氧气在高速运输的过程中突然被迫停下来时，则氧气原来高速运输时的动能转化成分子无规则运动的热能，温度升高。由于分子运动速度变大，碰撞时冲量变大，故压强增大。

2·14　一定质量的气体，当温度保持恒定时，其压强随体积的减小而增大；当体积保持恒定时，其压强随温度的升高而增大，从微观角度看来，这两种使压强增大的过程有何区别？

答：对一定质量的气体来说，温度恒定时，由于体积变减小，单位体积内分子的密度增大，所以分子在单位时间里与器壁的碰撞次数增多因此压强增大。

当V为恒量时，温度T增大，分子热运动的速度增大，一方面分子与器壁的碰撞次数增多、另一方面每碰撞一次施于器壁的冲量增大，所以可使压强增大。

2·15　从分子运动论的观点说明：当气体的温度升高时，只要适当增大容器的容积，就可使气体的压强保持不变。

答：当气体温度升高时，分子运动速度增大，可以使气体压强增大，但是，根据$P = nKT$可知，如果适当增大气体的体积，减少分子的数密度，同样可以使气体的压强保持不变。

2·16　两瓶不同种类的气体，它们的温度和压强相同，但体积不同问：

（1）单位体积内的分子数是否相同？

（ 2 ）单位体积内的气体质量是否相同，

（ 3 ）单位体积内气体分子的总平动能是否相同？

答：（ 1 ）根据$P = nKT$可知$n = \frac{P}{KT}$，由于它们的P、T相同，所以单位体积内的分子数相同。

（ 2 ）由于它们是不同气体，分子的质量不同，而单位体积内的分子数相同，因此单位体积内的气体质量不相同。

（ 3 ）单位体积内气体分子的总平动能是相同的。

2·17　范德瓦耳斯方程 中$(P + \frac{a}{v^2})$和（ v—b ）两项各有什么物理意文？其中P表示的是理想气体的压强还是范氏气体的压强？

答：在（ v－b ）一项中，它是表示除掉以有效 半 径所算得的分子本身所占有的体积后分子所能自由活动的空间，而$(P + \frac{a}{v^2})$一项中是表示假定所有的分子在体积(v－b)空间中不互相吸引的压强。而其中 P为范氏气体的压强。

2·18　在一定的温度和体积下，由理想气体状态方程和范德瓦耳斯方程算出的压强哪个大？为什么？

答：对一摩尔气体的范氏方程可写为

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v(1-\frac{b}{v})} - \frac{a}{v^2}$$

$$= \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \cdots\cdots\right) - \frac{a}{v^2}$$

$$= \frac{RT}{v} + \frac{1}{v^2}(RTb - a)$$

$$+\frac{RTb^2}{v^3}+\cdots\cdots$$

当 $RTb>a$，即 $T>\frac{a}{Rb}$ 时，必定 $P>\frac{RT}{v}$，

即由范德瓦耳斯方程算出的压强大。

例如通常情况下的氦、氖、氢

当 $T<\frac{a}{Rb}$，且 $\frac{a-RTb}{V^2}>\frac{RTb^2}{V^3}+\cdots\cdots$ 时，$p<\frac{RT}{V}$ 用范氏方程算出的压强小。例如氩、二氧化碳、氯、汞蒸汽、水蒸汽等。

当 $T<\frac{a}{Rb}$，但 $\frac{a-RTb}{v^2}<\frac{RTb^2}{v^3}$，即 $v<\frac{RTb^2}{a-RTb}$ 时，仍有 $P>\frac{RT}{v}$ 则用范氏方程算出的压强大。

当 $T=\frac{a}{Rb}$ 时，气体可在较大的压强范围内近似地遵从玻—马定律，由范氏方程算出的压强和理想气体方程算出的相差不多。故称 $T=\frac{a}{Rb}$ 为玻意耳温度。

2·19　范氏气体和理想气体内部压强产生的原因是否相同？

答： 理想气体的压强是表示在单位时间内由小量的分子规则的游运动对器壁持续碰撞而使单位面积所获得的平均冲量。而范氏气体内部产生的压强除上述原因外，由于考虑了分子本身的体积（相当于考虑了分子间的近程压力）其修正为 $P=\frac{RT}{v-b}$，又由于考虑了分子之间的引力，进一步修正为 $P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}$。所以二者产生原因是不相同的。

二、习　题

2-1　目前可获得的极限真空度为10^{-13}mmHg的数量级，问在此真空度下每立方厘米内有多少个空气分子，设空气的温度为27℃。

解　由$P=nKT$可知

$$n=\frac{P}{KT}=\frac{10^{-13}\times1.33\times10^{2}}{1.38\times10^{-23}\times(27+273)}$$

$$=3.21\times10^{9}(m^{-3})$$

注：$1mmHg=1.33\times10^{2}N/m^{2}$

2-2　钠黄光的波长为5893A。即5.893×10^{-7}m。设想一立方体每边长5.893×10^{-7}m，试问在标准状态下，其中有多少个空气分子。

解　∵　$P=nKT$　　∴　$PV=NKT$

其中$T=273K$　　$P=1.013\times10^{5}N/m^{2}$

$$\therefore\quad N=\frac{PV}{KT}=\frac{1.013\times10^{5}\times(5.893\times10^{-7})^{3}}{1.38\times10^{-23}\times273}$$

$$=5.5\times10^{6}个$$

2-3　一容积为11.2l的真空系统已被抽到1.0×10^{-5}mmHg的真空。为了提高其真空度，将它放在300℃的烘箱内烘烤，使器壁释放出吸附的气体。若烘烤后压强增为$1.0\times10_{-}^{-2}$mmHg，问器壁原来吸附了多少个气体分子。

解：设烘烤前容器内分子数为N_0，烘烤后的分子数为N_1。根据上题导出的公式$PV=NKT$则有：

$$\Delta N = N_1 - N_0 = \frac{P_1 V}{K T_1} - \frac{P_0 V}{K T^0}$$

$$= \frac{V}{K}\left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_0}{T_0}\right)$$

因为P_0与P_1相比差10^3数量，而烘烤前后温度差与压强差相比可以忽略，因此$\frac{P_0}{T_0}$与$\frac{P_1}{T_1}$相比可以忽略

$$\therefore \quad \Delta N = \frac{N}{K} \cdot \frac{P_1}{T_1}$$

$$= \frac{11.2\times10^{-3}\times1.0\times10^{-2}\times1.33\times10^{2}}{1.38\times10^{-23}\times(273+300)}$$

$$\doteq 1.88\times10^{18}\text{个}$$

2-4　容积为2500cm³的烧瓶内有1.0×10^{15}个氧分子有4.0×10^{15}个氮分子和3.3×10^{-7}g的氩气。设混合气体的温度为150℃，求混合气体的压强。

解： 根据混合气体的压强公式有

$$PV = (N_{氧} + N_{氮} + N_{氩})KT$$

其中的氩的分子个数：

$$N_{氩} = \frac{M_{氩}}{\mu_{氩}} N_0 = \frac{3.3\times10^{-10}}{40}\times6.023\times10^{23}$$

$$= 4.97\times10^{15}\text{（个）}$$

$$\therefore \quad P = (1.0+4.0+4.97)10^{15}\cdot$$

$$\frac{1.38\times10^{-23}\times423}{2500} = 2.33\times10^{-2}P_a$$

$$\doteq 1.75\times10^{-4}\,mmHg$$

2-5　一容器内贮有氧气，其压强P=1.0atm，温度为t=27℃，求

（1）单位体积内的分子数；

（2）氧气的密度；

（3）氧分子的质量；

（4）分子间的平均距离；

（5）分子的平均平动能。

解：（1）　$\because P = nKT$

$$\therefore \quad n = \frac{P}{KT} = \frac{1.0 \times 1.013 \times 10^{5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}$$

$$= 2.45 \times 10^{25} m^{-3}$$

（2）　$$\rho = \frac{P\mu}{RT} = \frac{1 \times 32}{0.082 \times 300} \doteq 1.30 g/l$$

（3）　$$m_{氧} = \frac{\rho}{n} = 1.3 \times 10^{3} / 2.45 \times 10^{25}$$

$$\doteq 5.3 \times 10^{-23} g$$

（4）设分子间的平均距离为d，并将分子看成是半径为$\frac{d}{2}$的球，每个分子的体积为v_0

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}d^3$$

$$\therefore \quad d = \sqrt[3]{\frac{6}{n\pi}} = \sqrt{\frac{6}{\pi \times 2.44 \times 10^{19}}}$$

$$= 4.28 \times 10^{-7} cm$$

分子的平均平动能$\bar{\epsilon}$为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}KT = \frac{3}{2}1.38 \times 10^{-16} \times (273 + 27)$$

$$= 6.21 \times 10^{-14}（尔格）。$$

2-6　在常温下（例如27℃），气体分子的平均平动能

等于多少ev？在多高的温度下，气体分子的平均平动能等于1000ev？

解： $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} K T = \frac{3}{2} 1.38 \times 10^{-23} \times 300$

$= 6.21 \times 10^{-21}$ (J)

$\because$ $1ev = 1.6 \times 10^{-19} J$

$\therefore$ $\bar{\epsilon} = \frac{6.21 \times 10^{-21}}{1.6 \times 10^{-19}} \doteq 3.88 \times 10^{-2}$ (ev)

(2) $T = \frac{2\bar{\epsilon}}{3K} = \frac{2 \times 10^3 \times 1.6 \times 10^{-1}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23}}$

$\doteq 7.7 \times 10^6 K$

2-7 一摩尔氮气，其分子热运动动能的总和为$3.75 \times 10^3 J$，求氮气的温度。

解： $\bar{\epsilon} = \frac{E}{N_A} = \frac{3}{2} K T$

$\therefore$ $T = \frac{2E}{3K N_A} = \frac{2E}{3R} = \frac{2 \times 3.75 \times 10^3}{3 \times 8.31}$

$\doteq 301 K$

2-8 质量为10Kg的氮气，当压强为1.0atm，体积为$7700 cm^3$时，其分子的平均平动能是多少？

解： $\because$ $T = \frac{PV\mu}{MR}$ 而 $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} K T$.

$\therefore$ $\bar{\epsilon} = \frac{3KPV\mu}{2MR} = \frac{3PV\mu}{2MN_0}$

$= \frac{3 \times 1.013 \times 10^{-4} \times 7700 \times 28}{2 \times 10 \times 6.022 \times 10^{23}}$

$\doteq 5.4 \times 10^{-24}$ (J)

2-9 质量为50.0g，温度为18℃的氦气装在容积为10.01

的封闭容器内，容器以v = 200 m/S的速率作匀速直 线 运动若容器突然停止，定向运动的动能全部转化为分子热运动的动能，则平衡后氮气的温度和压强将各增大多少？

解：由于容器以速率v作定向运动时，每一个分 子都具有定向运动，其动能等于$\frac{1}{2}mv^2$，当容器停止运动时，分子定向运动的动能将转化为分子热运动的能量，每个分子的平均热运动能量则为 $\frac{3}{2}KT^2 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{3}{2}KT_1$

$$\therefore \Delta T = T_2 - T_1 = \frac{mV^2}{3K} = \frac{\mu v^2}{3R}$$

$$= \frac{4\times10^{-3}\times4\times10^4}{3\times8.31} = 6.42K$$

因为容器内氮气的体积一定，所以

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

故 $\Delta P = \frac{P_1}{T_1}\Delta T$， 又由$P_1V = \frac{M}{\mu}RT_1$

得 $P_1 = \frac{M}{\mu}RT/V$

$$\therefore \Delta P = \frac{MR\Delta T}{\mu V} = \frac{0.05\times0.082\times6.42}{4\times10^{-3}\times10}$$

$$\doteq 6.58\times10^{-1} \quad atm$$

2-10 有六个微粒，试就下列几种情况计算它们的方均根速率：

（1）六个的速率均为10 m/s；

（2）三个的速率为 5 m/s，另三个的为10 m/s；

（3）三个静止，另三个的速率为10 m/s。

解：（1）$\sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{6\times10^2}{6}} = 10\,m/s$

（2）$\sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3\times10^2+3\times5^2}{6}} = 7.9\,m/s$

（3）$\sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3\times10^2}{6}} \doteq 7.1\,m/s$

2-11　试计算氢气、氧气和汞蒸气分子的方均根速率，设气体的温度为300K。已知氢气、氧气和汞蒸气的分子量分别2.02、32.0和201。

解： $\sqrt{\overline{V_{H2}^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu_{H2}}} = \sqrt{\frac{3\times8.31\times300}{2.02\times10^{-3}}}$

$= \sqrt{37\times10^5} \doteq 1.9\times10^3\,m/s$

$\sqrt{\overline{V_{O2}^2}} = \sqrt{\frac{3\times8.31\times300}{32\times10^{-3}}} \doteq 4.83\times10^2\,m/s$

$\sqrt{\overline{V_{Hg}^2}} = \sqrt{\frac{3\times8.31\times300}{201\times10^{-3}}} \doteq 1.93\times10^2\,m/s$

2-12　气体的温度为T＝273K，压强为$P=1.00\times10^{-2}$ atm，密度为$\rho=1.29\times10^{-5}$g

（1）求气体分子的方均根速率。

（2）求气体的分子量，并确定它是什么气体。

解：（1）$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \doteq 485\,m/s$

（2）$\mu = \frac{PN_A}{n} = \frac{\rho RT}{P} = 28.9\times10^{-3}\,kg/mol$

$= 28.9\,g/mol$

∴　m＝28.9

该气体为空气

2-13　若使氢分子和氧分子的方均根速率等于它们在地球表面上的逃逸速率，各需要多高的温度？

若使氢分子和氧分子的方均根速率等于它们在月球表面上的逃逸速率，各需要多高的温度？

解：在地球表面的逃逸速率为

$$V_{地逸}=\sqrt{2gR_{地}}=\sqrt{2\times9.8\times6370\times10^{3}}$$

$$\doteq1.12\times10^{4}\,m/s$$

在月球表面的逃逸速率为

$$V_{月逸}=\sqrt{2g_{月}R_{月}}=\sqrt{2\times0.17g_{地}\times0.27R_{地}}$$

$$=\sqrt{2\times0.17\times9.8\times0.27\times6.370\times10^{6}}$$

$$\doteq2.4\times10^{3}\,m/s$$

又根据　$\sqrt{\overline{v^{2}}}=\sqrt{\dfrac{3RT}{\mu}}$

$$\therefore\quad T=\frac{\mu\overline{v^{2}}}{3R}$$

当　$\sqrt{\overline{v^{2}}}=1.12\times10^{4}\,m/s$时则其温度为

$$T_{H_2}=\frac{\mu_{H_2}\cdot\overline{v^{2}}_{地逸}}{3R}=\frac{2\times10^{-3}\times(1.12\times10^{4})^{2}}{3\times8.31}$$

$$\doteq1.01\times10^{4}\,(K)$$

$$T_{O_2}=\frac{\mu_{O_2}\overline{V^{2}}_{地逸}}{3R}=\frac{32\times10^{-3}\times(1.12\times10^{4})^{2}}{3\times8.31}$$

$$\doteq1.6\times10^{5}K$$

当　$\sqrt{\overline{v^{2}}}=2.4\times10^{3}\,m/s$时

$$T_{H_2}=\frac{\mu_{H_2}\overline{v^{2}}_{月逸}}{3R}=\frac{2\times10^{-3}\times(2.4\times10^{3})^{2}}{3\times8.31}$$

$$= 4.6\times10^{2}\ (\mathrm{K})$$

$$T_{O_2} = \frac{\mu_{O_2}\cdot\overline{v^2}_{月逸}}{3R} = \frac{32\times10^{-3}\times(2.4\times10^{3})^{2}}{3\times8.31}$$

$$= 7.4\times10^{3}\ (\mathrm{K})$$

2-14 一立方容器，每边长1.0m，其中贮有标准状态下的氧气，试计算容器一壁每秒受到的氧分子碰撞的次数。设分子的平均速率和方均根速率差别可以忽略。

解： 按题设 $\overline{v} = \sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3\times8.3\times273}{32\times10^{-3}}}$

$= 461$米/秒　　设标准状态下单位容器内的分子数为n。将容器内的分子按速度分组，考虑速度为$\vec{v_i}$的第i组。设单位体积内具有速度$\vec{v_i}$的分子数为n_i，在dt时间内与dA器壁相碰的分子数为$n_i\cdot v_{ix}dt\cdot dA$，其中$v_{ix}$为速度$\vec{v_i}$在X方向上的分量，则第i组分子每秒与单位面积器壁碰撞次数为，$n_i v_{ix}$所有分子每秒与单位面积器壁碰撞次数为：

$$D = \sum_i n_i v_{ix} = \frac{1}{2}\sum_i n_i v_{ix} = \frac{1}{2}\sum_i \frac{\sum_i n_i v_{ix}}{n_i}$$

$(V_{ix}>0)$

$$= \frac{1}{2} n\,\overline{v}_x = \frac{n}{2}\sqrt{\overline{v_x^2}}$$

$$= \frac{n}{2\sqrt{3}}\sqrt{\overline{v^2}}$$

即 $$D = \frac{n}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

在标准状态下$n=2.69\times10^{25}m^{-3}$

$$\therefore\quad D=\frac{1}{2\sqrt{3}}\times2.69\times10^{25}\times\sqrt{\frac{3\times8.81\times273}{32\times10^{-3}}}$$

$$\doteq3.58\times10^{27}(s^{-1})$$

2-15　估算空气分子每秒与$1.0cm^2$墙壁相碰的次数，已知空气的温度为300K，压强为1.0atm，平均分子量为29。设分子的平均速率和方均根速率的差别可以忽略。

解：与前题类似，所以每秒与$1cm^2$的墙壁相碰次数为

$$D=\frac{1}{2\sqrt{3}}n\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}S$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{3}}\cdot\frac{P}{KT}\cdot\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}\cdot S$$

$$\doteq3.59\times10^{23}S^{-1}$$

2-16　一密闭容器中贮有水及其饱和蒸气，水的温度为100℃，压强为1.0atm，已知在这种状态下每克水汽所占的体积为$1670cm^3$，水的汽化热为2250J/g

（1）每立方厘米水汽中含有多少个分子？

（2）每秒有多少个水汽分子碰到水面上？

（3）设所有碰到水面上的水汽分子都凝聚为水，则每秒有多少分子从水中逸出？

（4）试将水汽分子的平均动能与每个水分子逸出所需能量相比较。

解：（1）每个水汽分子的质量为　$m=\frac{\mu}{N_0}$

每cm^3水汽的质量$M=\frac{1}{v}$

则每cm^3水汽所含的分子数 $n=\frac{M}{m}=\frac{N_0}{v\mu}$

$=2\times10^{25}m^{-3}$

（2）可看作求每秒与1cm^2水面相碰的分子数D，这与求每秒与1cm^2器壁相碰的分子数方法相同。在饱和状态n不变。

$$D=\frac{1}{2\sqrt{3}}n\sqrt{\overline{v^2}}s=\frac{1}{2\sqrt{3}}n\cdot s\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

$=4.15\times10^{23}$（个）

（3）当蒸汽达饱和时，每秒从水面逸出的分子数与返回水面的分子数相等

（4）分子的平均平动能

$$\bar{\epsilon}=\frac{3}{2}KT$$

$\doteq7.72\times10^{-21}$（J）

每个分子逸出所需的能量

$$E=Lm=2250\times\frac{\mu}{N^0}\doteq6.73\times10^{-20}\text{（J）}$$

显而易见$E>\bar{\epsilon}$即分子逸出所需要能量大于分子平均平动能。

2-17　当液体与其饱和蒸气共存时，气化率和凝结率相等，设所有碰到液面上的蒸气分子都能凝聚为液体，并假定当把液面上的蒸气迅速抽去时液体的气化率与存在饱和蒸气时的气化率相同。已知水银在0℃时的饱和蒸气压为1.85×10^{-6}mmHg，气化热为80.5cal/g，问每秒通过每平方厘米

液面有多少克水银向真空中气化。

解：根据题意　　气化率与凝结率相等。

$$P = 1.85\times10^{-6}\,mmHg$$

$$\doteq 2.47\times10^{-4}\,N\,m^{-2}$$

气化的分子数＝液化的分子数＝碰到液面的分子数N，由第14题结果可知：

$$N=\frac{1}{2\sqrt{3}}\cdot n\sqrt{\overline{v^2}}\cdot s=\frac{1}{2\sqrt{3}}\frac{P}{KT}\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}\cdot s$$

$$\doteq 3.49\times10^{14}\text{（个）}$$

则每秒通过$1\,cm^2$液面向真空气化的水银质量

$$M=mN=\frac{\mu}{N_0}N=\frac{201}{6.022\times10^{23}}\times3.49\times10^{14}$$

$$\doteq 1.16\times10^{-7}\text{（g）}$$

2-18　已知对氧气，范德瓦耳斯方程中的常数$b=0.03183\,l\cdot mol^{-1}$，设b等于一摩尔氧气分子体积总和的四倍，试计算氧分子的直径。

解：

$$b=4\,N_o\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$$

$$\therefore d=\sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_o}}\doteq 2.93\times10^{-8}\text{（cm）}$$

$$=2.93\times10^{-1}_0\text{（cm）}$$

2-19　把标准状态下224升的氮气不断压缩，它的体积将趋于多少升？设此时氮分子是一个挨着一个紧密排列的，试计算氮分子的直径。此时由分子间引力所产生的内压强约为多大？　　已知对于氮气，范德瓦耳斯方程中的常数a＝

$1.390 atm.l^2 mol^{-2}$.　　$b = 0.03913 l.mol^{-1}$

解：在标准状态下22.4l的氮气是1mol的气体，所以不断压缩气体时，则其体积将趋于10b，即0.3913l，分子直 径为

$$d = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi No}} \doteq 3.14\times10^{-8}(cm)$$

$$内压强 P_{内} = \frac{a}{V^2} = \frac{1.39}{(0.03913)^2} \doteq 907.8 atm$$

【注】：一摩尔实际气体当不断压缩时（即压强趋于无限大）时，气体分子不可能一个挨一个的紧密排列，因而气体体积不能趋于分子本身所有体积之和而只能趋于b。

2-20　一立方容器的容积为V，其中贮有一摩尔气体。设把分子看作直径为d的刚体，并设想分子是一个一个地 放入容器的问：

（1）第一个分子放入容器后，其中心能够自由活动的空间体积是多大？

（2）第二个分子放入容器后，其中心能够自由活动的空间体积是多大？

（3）第N_A个分子放入容器后，其中心能够自由 活 动的空间体积是多大？

（4）平均地讲，每个分子的中心能够自由活动的空间体积是多大？

由此证明，范德瓦耳斯方程中的改正量b约等于一摩 尔气体所有分子体积总和的四倍。

解：假定两分子相碰中心距为d，每一分子视为直径 为中d的小球，忽略器壁对分子的作用。

（1）设容器四边长为L，则$V = L^3$，第一个分 子 放

入容器后，其分子中心与器壁的距离应$\geqslant\frac{d}{2}$，所以它体的中心自由活动空间的体积 $V_1=(L-d)^3$。

（2）第二个分子放入后，它的中心自由活动空间应是V_1减去第一个分子的排斥球体积 即

$$V_2=V_1-\frac{4}{3}\pi d^3$$

（3）第N_A个分子放入后，其中心能够自由活动的空间体积

$$V_A=V_1-(N_A-1)\frac{4}{3}\pi d^3$$

（4）平均讲，每个分子的中心能够自由活动的空间为

$$\overline{V}=\frac{1}{N_A}\{V_1+(V_1-\frac{4}{3}\pi d^3)+(V_1-2\cdot\frac{4}{3}\pi d^3)+\cdots+[V_1-(N_A-1)\frac{4}{3}\pi d^3]\}$$

$$=\frac{1}{N_A}\{N_AV_1-\frac{4}{3}\pi d^3[1+2+3+\cdots+(N_A-1)]\}$$

$$=V_1-\frac{4}{3}\pi d^3\frac{N_A-1}{2}$$

因为$L\gg d$ $N_A\gg 1$所以

$$\overline{V}=V-\frac{4}{3}\pi d^3\cdot\frac{N_A}{2}=V-4N_A\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$$

容积为V的容器内有N_A个分子，即容器内有一摩尔气体，按修正量b的定义，每个分子自由活动空间 $\overline{V}=V-b$，与上面结果比较，易见

$$b=4N_A\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$$

即修正量b是1摩尔气体所有分子体积总和的四倍。

第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律

一、思　考　题

3·1　是否可以说“具有某一速率的分子有多少个”？为什么？速率刚好为最可几速率的分子数与总分子数之比是多少？

答：不可说，因为气体分子的速率是连续改变的，在一个速率间隔内，有无限多个速率（在一线段内有无限多个点），而却只有有限个分子，这有限个分子，可具有无限多个速率，所以某一速率的分子数为零。因此我们只能用统计规律研究分子按速率分布的规律，麦克斯韦分布律：

$\frac{dN}{N}=\int_{v_1}^{v_2} f(V)dv$ 式中 dN 是分布在某一速率区间内的分子数的统计平均值，在任一瞬时，实际分布在某一速率区间内的分子数，一般说来都与统计平均值有偏差，分子越多偏差就越小，故麦氏分布律只对大量分子组成的体系才成立。说“具有某一速率的分子数有多少个”是没意义的。同理，速率刚好为最可几速率的分子数与总分子数之比的提法也是没有意义的。

3·2　速率分布函数的物理意义是什么？试说明下列各量的物理意义：

(1) $f(V)dv$　　(2) $Nf(V)dv$

(3) $\int_{v_1}^{v_2} f(V)dv$　　(4) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(V)dv$

(5) $\int_{v_1}^{v_2} Vf(V)dv$　　(6) $\int_{v_1}^{v_2} NVf(V)dv$

答： 速率分布函数：$f(V)=\frac{dN}{N\cdot dv}$表示分布在速率V附近单位速率区间内的分子数占总分子数的比率。

(1) $f(V)dv=\frac{dN}{N}$表示分布在速率区间V-V+dV内的分子数占总分子数的比率。

(2) $Nf(V)dv=dN$表示分布在速率区间V-V+dV内的分子个数。

$\int_{v_1}^{v_2} f(V)dv$表示分布在速率区间V_1—V_2内的分子数ΔN占总分子数N的比$\frac{\Delta N}{N}$。

(4) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(V)dv$表示在速率区间V_1—V_2内的分子数

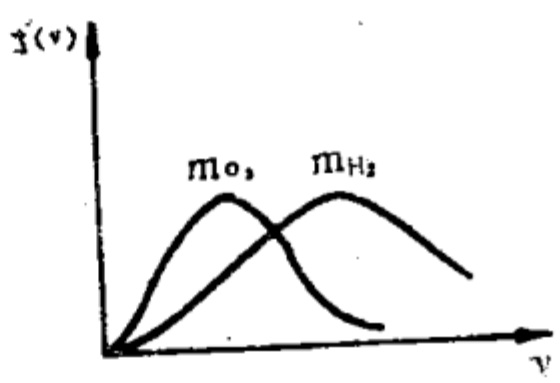
(5) $\int_{v_1}^{v_2} Vf(V)dv$表示在速率区间V_1—V_2内分子的总速率被总分子数N平均。

(6) $\int_{v_1}^{v_2} NVf(V)dv=N\int_{v_1}^{v_2} Vf(V)dV$

表示速率区间$V_1—V_2$的内所有分子的速率的总和。

3·3. 两容器分别贮有氢气和氧气，如果压强、体积和温度都相同，则它们的分子的速率分布是否相同？

答： 由麦氏分布律：$f(V)=4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\cdot \exp\left(-\frac{mV^2}{2KT}\right)dv$ 知，在温度和速率相同时分子质量m不同，分子速率分布函数f(V)是不同的，如图3·3分布曲线，在温度相同时，分子质量越大，低速运动的分子占总分子数的比率就越大。



题3·3图

3·4 两容器分别贮有气体A和B，温度和体积都相同试说明在下列各种情况下它们的分子的速率分布是否相同：

（1）A为氮，B为氢，而且氮和氢的质量相等，即$M_A=M_B$

（2）A和B均为氢，但$M_A\neq M_B$

（3）A和B均为氢，而且$M_A=M_B$，但使A的体积等温地膨胀到原体积的一倍。

答：（1）因f(V)与每个分子的质量有关，与气体的总质量无关，故在温度T相同时氮和氢分子的速率分布不同。

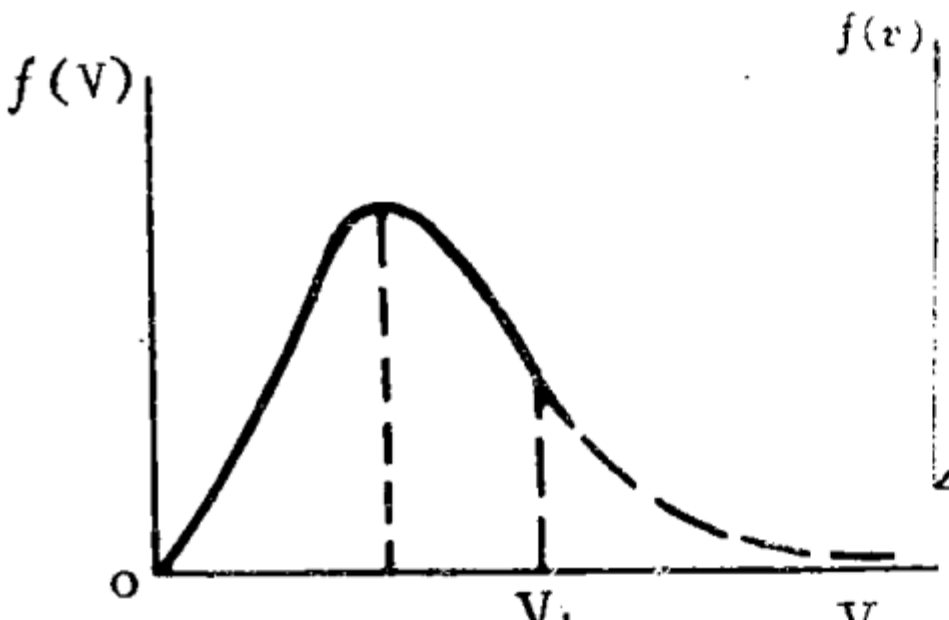
（2）在A、B均为氢时，因为两者温度又相同，故分子随速率的分布函数相同。

（3）速率分布函数仍相同，因两者m、T都相同。

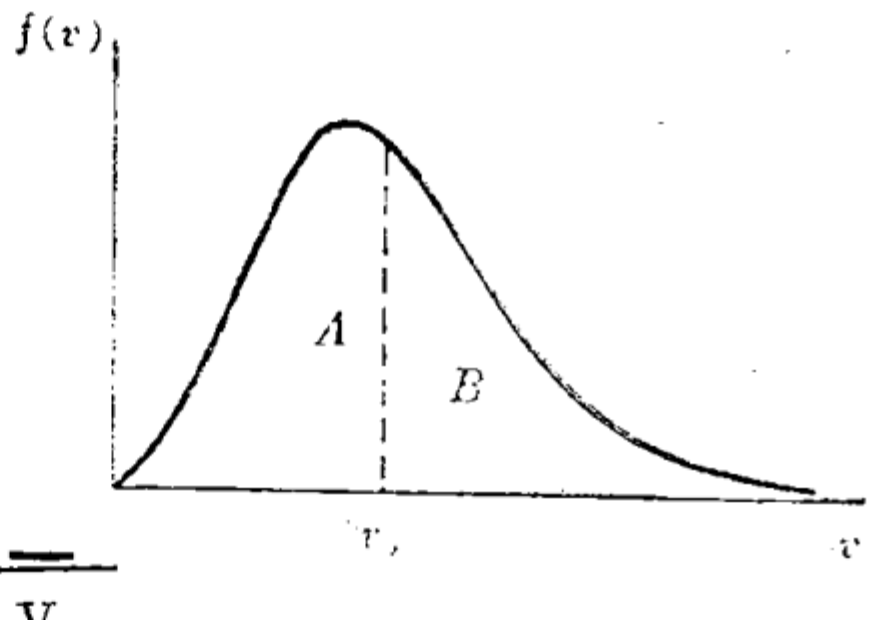
3·5. 恒温器中放有氢气瓶，现将氧气通入瓶内，某些速率大的氢分子具备与氧分子化合的条件（速率大于某一数

值V_1）而化合成水，问瓶内剩余的氢分子的速率分布有何变化?

答： 由于高速率分子数减少，使低速率分子数占总分子数的比率增大，但因T、m不变，故在O～V_1速率区间内f(v)不变，在$V > V_1$区间f(v) = 0，参图3·5。



题3·5图



题3·6图

3·6　图3·6所示为麦克斯韦速率分布曲线，图中A、B两部分面积相等，试说明图中V_0的意义。

答： 麦氏速率分布曲线下的面积代表速率在0～∞内所有分子占总分子数的比率，故应等于1。A、B两面积相等说明分布在0～V_0速率区间内分子数占总分子数的21，而速率区间V_0～∞内的分子数占总分子数的$\frac{1}{2}$，可见，V_0是二等份分子数的分界速率。

3·7　气体分子的最可几速率、平均速率和方均根速率各是怎样定义的？它们的大小各由哪些因素决定?

答： 把分子速率分布的范围，分成许多相等的速率间隔，如果在这一速率区间内的分子数占总分子数的比率最大，则该速率区间的中心速率就称为最可几速率。大量分子的速率的算术平均值叫做分子的平均速率

大量分子的速率平方的算术平均值再开方所得的速率$\sqrt{\overline{V^2}}$就是方均根速率。因为$V_P=\sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$、$\overline{V}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$、$\sqrt{\overline{V^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$，可见它们都是由气体的温度和摩尔质量（或分子的质量）决定的。

3·8 空气中含有氮分子和氧气子，平均地讲，哪种分子的速率较大？这结论是否对空气中的任一个氮分子和氧分子都适应？

答： 由$\overline{V}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$知，在空气中因两者温度都是T，而氧气的摩尔质量$\mu_0$大于氮气的摩尔质量$\mu_N$，故平均地讲氧气分子的速率小。但氧和氮分子的速率都是分布在0～∞的速率区间内，故对任一个氮分子和氧分子无法说哪种分子的速率大。

3·9 处于热平衡状态下的气体，其中分子是否有一半速率大于最可几速率？平均速率？方均根速率？

答： 参见本章习题解16题：

$$\Delta N_{0-v}=N\left[\mathrm{erf}(x)-\frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}\right]$$

式中$X=\frac{V}{V_P}$故知当$V=V_P$时，

$$\Delta N_{0-V_P}=N\left[\mathrm{erf}(1)-\frac{2}{\sqrt{\pi}}1\cdot e^{-1}\right]$$查误差函数表知：erf(1)=0.8427 所以 $\Delta N_0-V_P=0.4276N$则最可几速

率以上的分子数为：$\Delta N_{V_P-\infty} = N - \Delta N_{0-V_P} = 0.5724N$，可见大于最可几速率的分子较多于总分子数的一半。同理可知

$V = \overline{V}$时 $X = \frac{\overline{V}}{V_P} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \Big/ \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1.1$，

$erf(1.1) = 0.8802$则$\Delta N_{0-\bar{v}} = 0.5100N$ 所以$\Delta N_{\bar{v}-\infty}$

$= N - \Delta N_{0-\bar{v}} = 0.49N$

可见大于平均速率的分子数小于总分子数的一半。

当 $V = \sqrt{\overline{V^2}}$ 时 $X = \frac{\sqrt{\overline{V^2}}}{V_P} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \Big/ \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$

$= \sqrt{\frac{3}{2}} = 1.2$而$erf(1.2) = 0.9103$ 故得

$\Delta N_{0-\sqrt{\overline{V^2}}} = 0.5895N$

所以$\Delta N_{\sqrt{\overline{V^2}}-\infty} = N - \Delta N_{0-\sqrt{\overline{V^2}}} = 0.4105N$可见速率大于方均根速率的分子数也少于总分子数的一半。

3·10 试说明：混合气体处于平衡状态时，每种气体分子的速率分布情况与该种气体单独存在时分子的速率分布情况完全相同。

答：气体的速率分布情况依赖于气体分子的质量与温度，气体混合后与单独存在时温度相同，故速率分布情况不变。

3·11 试说明：分布在方均根速率附近一固定小速率区间dV内的分子数随气体温度的升高而减少。

答：分布在方均根速率附近一固定小速率区间dV内的

分子数：

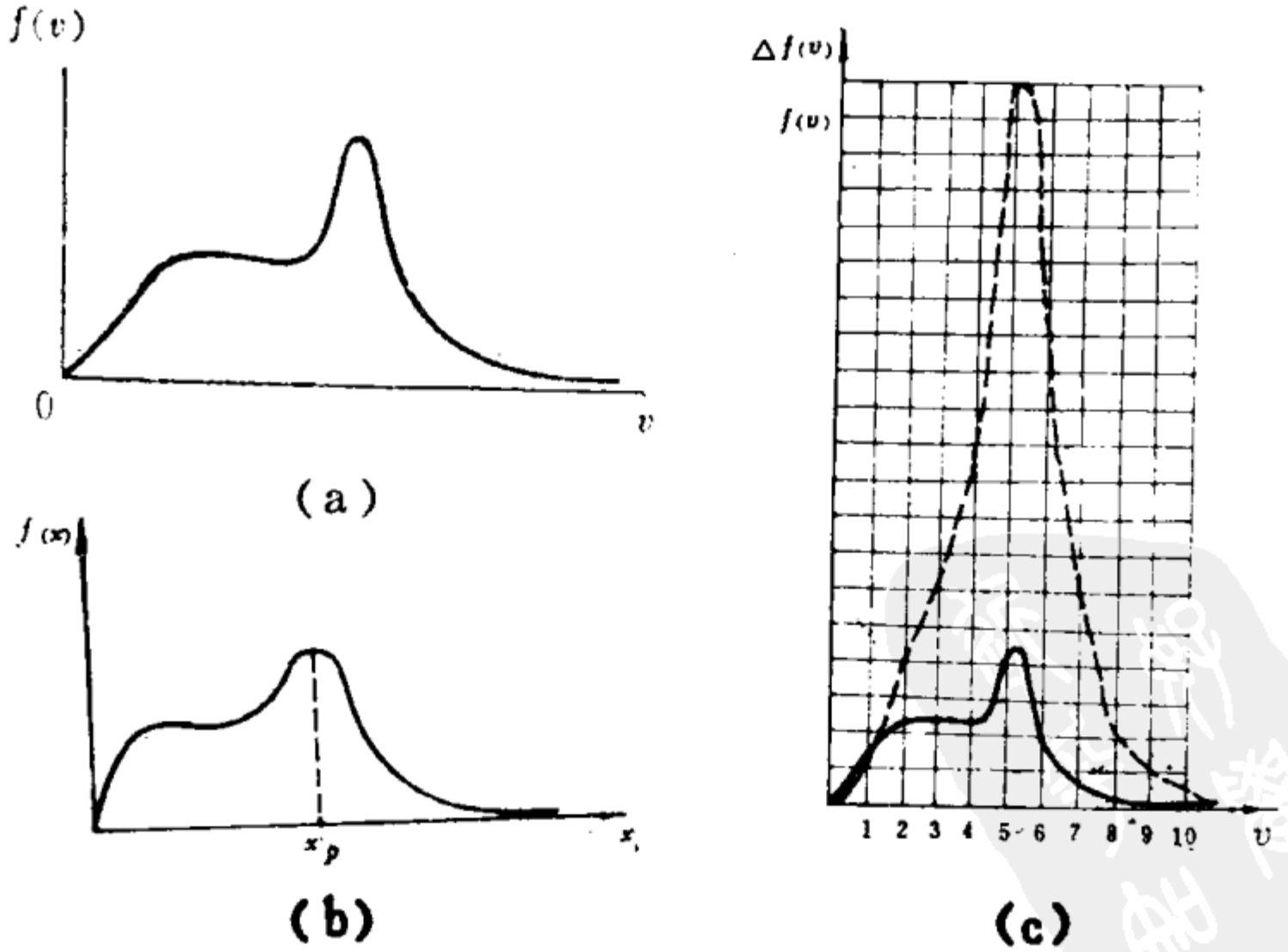
$$dN = N \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \cdot e^{-m\overline{V^2}/2KT} \cdot V^2 \cdot dV$$

将 $\overline{V^2} = \frac{3KT}{m}$ 代入化简得：

$$dN = 12N\pi \left(\frac{m}{8\pi^3 KT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-3/2} \cdot dv$$，可见，$dN \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$，

当T增大时dN变小。

3·12　设分子的速率分布曲线如图 3 1.2a所示，试在横坐标轴上大致标出最可几速率、平均速率和方均根速率的位置



题3 • 12图

答： V_P为f(V)极大值处的横坐标。

$$即\int_{-\bar{v}}^{0}(-v')f(v'+\bar{v})\,dv' = \int_{0}^{\infty} v'f(v'+\bar{v})dv'$$

即在$\bar{v}$左右两部分的$v'f(v+v')$与横坐标所成的面积相等，这和求重心的方法一样，而重心两边物体的重力力矩相等，对于此题因未给出$f(v)$的解析式，不能用此法计算，只能从图形上来求，在(1)中取$dv=1$

则$\bar{v}=\sum_{i=1}^{n} v_i f(v_i)$，$A=\int_0^{\infty} f(v)dv=1$，

$\bar{v}=\int_0^{\infty} vf(v)dv$等于B的面积，可得：$\bar{v}=\frac{B}{A}$，

右3.12图看出在v_P左边$vf(v)$对$f(v)$放大的少，而右边$vf(v)$对$f(v)$放大的大，在一极端情形右边极趋于零，图形如—·—·线所示，在$v>6$，以后的面积略去不计，则只有在$v=5$附近的单位间隔内，图形面积放大5倍，而在$v=5$以下，放大面积都小于5倍。从而$\bar{v}=\frac{B}{A}<5$，

即$\bar{v}$在v_P左边。至于$\sqrt{\overline{v^2}}$，它总是大于$\bar{v}$的在$\bar{v}$的右边，至于它在v_P的左边还是右边要看具体情况而定。

这个问题和曲线$f(v)$与v轴所成面积形状相同的一块木板一样，在最宽地方x_P之后迅速变窄，而后成一非常窄细条趋于零，它的重心的x坐标不一定在x_P的右方。

$$\bar{x}=x_2=\frac{\sum m_i g x_i}{M}=\frac{\sum m f(x_i)g x_i}{M}=\sum f(x_i)g x_i$$

例如x很大的a点，虽x很大，而$m_a g$却以质量m_a很小

$$\overline{V}=\frac{\int_0^{\infty} vNf(V)dv}{N}=\int_0^{\infty} vf(V)dv \qquad (1)$$

将坐标原点移到$\overline{V}$处，即作坐标更换，$v'=v-\overline{v}$，则$dv'=dv$。

$$\overline{v}=\int_0^{\infty}(v'+\overline{v})f(v)dv=\int_{-\overline{v}}^{\infty} v'f(v'+\overline{v})\,dv'$$

$$+\int_0^{\infty}\overline{v}f(v)dv \qquad (2)$$

经坐标变换后$f(v)=f(v'+\overline{v})=\phi(v')$的图形不变，$\phi(v')=f(v'+\overline{v})$为分子具有速率$v'$的几率即具有速率$v'+\overline{v}$到$v'+\overline{v}+dv'$(即$v$到$v+dv$)的分子数目与总分子数的比率。所以：

$$\int_{-\overline{v}}^{\infty} v'\phi(v')dv'=\int_{\overline{v}}^{\infty} v'f(v'+\overline{v})dv'=\overline{v}'$$

而$\int_0^{\infty}\overline{v}f(v)dv=\overline{v}\int_0^{\infty}f(v)dv=\overline{v}$，这里$\int f(v)dv=1$，表示在$v\to\infty$时$f(v)\to 0$，所以由(2)式得：

$$\overline{v}'=\int_{-\overline{v}}^{\infty} v'f(v'+\overline{v})dv'$$

$$=\int_{-\overline{v}}^{0} v'f(v'+\overline{v})\,dv'+\int_0^{\infty} v'f(v+\overline{v})dv'=0$$

而很小，动力矩不一定很大，因木板质量是有限的（相当于我们题目中分子数有限），在无限远处没有质量，所以木板在x_P右部分对0点的重力力矩，

$$\text{即}\quad \sum_{i=P+1}^{\infty} M_i X_i,\quad (P+0\to\infty)$$

$$\text{不一定大于}\quad \sum_{i=0}^{P-0} M_i x_i,\quad \overline{x}=x_i \text{可以小于} x_{iP}$$

3·13. 某种气体由N个粒子组成

（1）证明：不论这些粒子的速率如何分布，其方均根速率恒大于或等于平均速率，即，$\sqrt{\overline{v^2}}\geqslant\overline{v}$

（2）在什么情况下$\sqrt{\overline{v^2}}=\overline{v}$？

答：（1）$\Delta v=v-\overline{v}$取平方后：$(\Delta v)^2=(v-\overline{v})^2\geqslant 0$

再取平均：$\overline{(\Delta v)^2}=\overline{(v-\overline{v})^2}\geqslant 0$

$$\because\quad \overline{(v-\overline{v})^2}=\overline{v^2-2v\cdot\overline{v}+\overline{v}^2}=\overline{v^2}-\overline{2v\cdot\overline{v}}+\overline{(\overline{v})^2}$$

$$=\overline{v^2}-2(\overline{v})^2+(\overline{v})^2=\overline{v^2}-(\overline{v})^2$$

$\therefore\ \overline{v^2}-(\overline{v})^2\geqslant 0$ 即$\overline{v^2}\geqslant(\overline{v})^2$

故：$\sqrt{\overline{v^2}}\geqslant\overline{v}$

（2）在v是常数时：

$$\overline{v^2}-(\overline{v})^2=0$$

即 $$\sqrt{\overline{v^2}}=\overline{v}$$

3·14　何谓统计规律？何谓涨落现象？二者有何联系？

答：大量偶然事件整体所服从的规律称作统计规律。在任一瞬时实际分布在某一速率区间内的分子数，一般来说是与统计平均值有偏差的。偏差有时大，有时小；有时正，有时负。这种对于统计规律的偏差现象叫做涨落现象。它们之间的联系是：任何统计规律永远伴随着涨落现象，这反映了偶然性和必然性的辩证关系。如麦克斯韦速率分布律是大量分子速率分布的统计规律，是统计平均值，实际分子分布在某一速率区间是偶然的，分子数总会出现偏差。

3·15　举几个实例（自然现象或社会现象）说明，大量的偶然事件整体遵从一定的统计规律。

答：如掷伍分硬币，对某一次是国微向上或是伍分向上是偶然的，但大量掷得的结果是必然的，国微向上的次数和伍分向上的次数是大致相等的，遵从这一统计规律。

3·16　何谓自由度？单原子分子和双原子分子各有几个自由度？它们是否随温度而改变？

答：决定一个物体的位置所需要的独立坐标，叫做该物体的自由度。单原子分子有三个自由度，双原子分子有三个平动自由度、两个转动自由度、一个振动自由度，共六个自由度。自由度数与温度无关。

3·17　试确定下列物体的自由度数：

（1）小球沿长度一定的杆运动，而杆又以一定的角速度在平面内转动。

（2）小球沿一固定的弹簧运动，弹簧的半径和节距固定不变。

（ 3 ）长度不变的棒在平面内运动。

（ 4 ）在三度空间里运动的任意物体。

答：（ 1 ）小球有两个自由度，一个是沿杆的平动，一个是随杆的转动。

（ 2 ）三个自由度，分别为 Z、R、θ

（ 3 ）一个转动自由度。

（ 4 ）六个自由度，三个平动自由度三个转动自由度。

3·18 能均分定理中的能量指的是动能还是动能和势能的总和？与每一振动自由度对应的平均能量是多少？为什么？

答：能均分定理中的能量指的是动能。与每一个振动自由度对应的平均能量为：$\frac{1}{2}$KT平均振动能和$\frac{1}{2}$KT的平均势能。因为简谐振动在一个周期内的平均动能和平均势能是相等的，而分子内原子的微振动可近似看作是简谐振动。

3·19 何谓内能？怎样计算理想气体的内能？单原子理想气体和双原子理想气体的内能有何不同？一定量理想气体的内能是由哪些因素决定的？

答：物质的内能是物质内所有分子的动能和势能的总和。理想气体的内能只是分子的各种形式的动能和分子内原子间振动势能的总和，M克理想气体的内能为：

$$U = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{t + r + 2s}{2} \cdot RT \quad (t、r、s为自由度)$$

单原子理想气体的内能比双原子理想气体的内能少转动能和振动能量。即单原子理想气体的内能为：$U = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{3}{2}$

RT；双原子理想气体的内能为：$\mu=\frac{M}{\mu}\cdot\frac{7}{2}RT$。一定量理想气体内能由自由度数和温度决定。

3.20　一容器内贮有某种气体，如果容器漏气，则容器内气体分子的平均动能是否会变化？气体的内能是否会变化？

答：因分子的平均总动能为$\frac{1}{2}(t+r+s)KT$故知在漏气时如果气体温度不变，每个分子的平均动能是不变的。气体的内能变小。

二、习　　题

3-1　没有一群粒子按速率分布如下：

粒子数N_i	2	4	6	8	2
速率V_i(m/s)	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

试求（1）平均速率$\overline{V}$；（2）方均根速率$\sqrt{\overline{V^2}}$（4）最可几速率V_P

解：（1）平均速率：$\overline{V}$

$$=\frac{2\times1.00+4\times2.00+6\times3.00+8\times4.00+2\times5.00}{2+4+6+8+2}$$

$\doteq3.18$(m/s)

（2）方均根速率

$$\sqrt{\overline{V^2}}=\sqrt{\frac{\Sigma N_i V_i^2}{\Sigma N_i}}\doteq3.37\ (m/s)$$

（ 3 ）$V_P = 4.00(m/s)$

3-2 计算300K时，氧分子的最可几速率、平均速率和方均根速率。

解： $$V_P = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2\times 8.31\times 300}{32\times 10^{-3}}} \doteq 395(m/s)$$

$$\overline{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8\times 8.31\times 300}{3.14\times 32\times 10^{-3}}} = 446(m/s)$$

$$\sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3\times 8.31\times 300}{32\times 10^{-3}}}$$

$\doteq 483(m/s)$

3-3 计算氧分子的最可几速率，设氧气的温度为100K、1000K和10000K

解： $V_P = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$ 代入数据则分别为：

$T = 100K$时 $V_P = 2.28\times 10^2(m/s)$

$T = 1000K$时 $V_P = 7.21\times 10^2(m/s)$

$T = 10000K$时 $V_P = 2.28\times 10^3(m/s)$

3-4 某种气体分子在温度T_1时的方均根速率等于温度T_2时的平均速率，求$\frac{T_2}{T_1}$

解： 因$\sqrt{\overline{V_1^2}} = \sqrt{\frac{3RT_1}{\mu}}$ $\overline{V_2} = \sqrt{\frac{8RT_2}{\pi\mu}}$ 由题意得

$$\sqrt{\frac{3RT_1}{\mu}} = \sqrt{\frac{8RT_2}{\pi\mu}} \qquad \therefore \frac{T_2}{T_1} = \frac{3\pi}{8}$$

3-5 求0℃时$1.0cm^3$氮气中速率在500m/s到501m/s之间的分子数（在计算中可将dv近似地取为$\Delta v = 1m/s$）

解：设1.0cm³氮气中分子数为N，速率在500～501m/s之间内的分子数为ΔN，由麦氏速率分布律：

$$\Delta N = N \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2KT}V^2} \cdot V^2 \cdot \Delta V$$

$\because V_P^2 = \frac{2KT}{m}$，代入上式

$$\Delta N = \frac{4N_0}{\sqrt{\pi}} \cdot V_P^{-1} \cdot \frac{V^2}{V_P^2} e^{-\frac{V^2}{V_P^2}} \Delta V$$

因500到501相差很小，故在该速率区间取分子速率 $V = 500$ m/s，又 $V_P = \sqrt{\frac{2\times 8.31\times 273}{28\times 10^{-3}}} \doteq 402$ m/s，$\Delta V = 1$ m/s（$\frac{V}{V_P} = 1.24$）代入计算得：$\Delta N = 1.86\times 10^{-3} N$个

3-6　设氧气的温度为300℃，求速率在3000m/s到3010m/s之间的分子数ΔN_1与速率在1500m/s到1510m/s之间的分子数ΔN_2之比。

解：取分子速率为：$V_1 = 3000$ m/s

$V_2 = 1500$ m/s，$\Delta V_1 = \Delta V_2 = 10$ m/s

由5题计算过程可得：

$$\Delta N_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot V_p^{-1} \cdot \left(\frac{V}{V_p}\right)^2 e^{-\left(\frac{V_1}{V_p}\right)^2} \cdot \Delta V_1$$

$$\Delta N_2 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot V_p^{-1} \left(\frac{V_2}{V_p}\right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{V_2}{V_p}\right)^2} \cdot \Delta V_2$$

$$\therefore \quad \Delta N/\Delta N_2 = \frac{(\frac{V_1}{V_p})^2 \cdot e - (\frac{V_1}{V_p})^2}{(\frac{V_1}{V_p})^2 e - (\frac{V_1}{V_p})^2}$$

其中 $V_p = \sqrt{\frac{2\times 8.31\times 573}{2\times 10^{-3}}} = 2.18\times 10^2 \text{ m/s}$

$$\frac{V_1}{V_p} = 1.375, \frac{V_2}{V_p} = 0.687$$

$$\therefore \quad \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{1.375^2 - e - 1.375^2}{0.687^2 \times e - 0.687^2} \doteq 0.969$$

解法 2：若考虑$\Delta V_1 = \Delta V_2 = 10\text{ m/s}$比较大，可不用近似法，用积分法求$\Delta N_1$、$\Delta N_2$

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} v_p^{-3} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}} v^2 dv$$

$$\Delta N_1 = \int_{v_1}^{v_2} dN = \int_{\circ}^{v_2} dN - \int_{\circ}^{v_1} dN$$

$$\Delta N_2 = \int_{v_3}^{v_4} dN = \int_{\circ}^{v_4} dN - \int_{\circ}^{v_3} dN$$

令 $X_i = \frac{v_i}{v_p}$ $i = 1、2、3、4$ 利用16题结果：

$$\int_{\circ}^{v_i} dN = N\left[\text{erf}(x_i) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_i e^{-x_i^2}\right]$$

$$\therefore \quad \Delta N_1 = N\left[\text{erf}(x_2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_2 e^{-x_2^2}\right] - N\left[\text{erf}(x_1) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_1 e^{-x_1^2}\right] \quad (1)$$

$$\Delta N_2 = N\left[\mathrm{erf}(x_4) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_4 e^{-x_4^2}\right]$$

$$- N\left[\mathrm{erf}(x_3) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_3 e^{-x_3^2}\right] \quad (2)$$

其中 $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 2.182 \times 10^3 (m/s)$

$$x_1 = \frac{v_1}{v_p} = 1.375 \qquad x_2 = \frac{v_2}{v_p} = 1.379$$

$$x_3 = \frac{v_3}{v_p} = 0.687 \qquad x_4 = \frac{v_4}{v_p} = 0.692$$

查误差函数表得：

$$\mathrm{erf}(x_1) = 0.9482 \qquad \mathrm{erf}(x_2) = 0.9489$$

$$\mathrm{erf}(x_3) = 0.6687 \qquad \mathrm{erf}(x_4) = 0.6722$$

将数字代入(1)(2)计算，再求得：

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} \doteq 0.703$$

3-7 试就下列几种情况，求气体分子数占总分子数的比率：

(1) 速率在区间$v_p \sim 1.01v_p$内；

(2) 速度分量v_x在区间$v_p \sim 1.01v_p$内；

(3) 速度分量v_x、v_y和v_z同时在区间$v_p \sim 1.01v_p$内

解：设气体分子总数为N，在三种情况下的分子数分别为ΔN_1、ΔN_2、ΔN_3

(1) 由麦氏速率分布律：

$$\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} dN = \int_0^{v_2} dN - \int_0^{v_1} dN$$

令$v_2 = 1.01v_p$，$v_1 = v_p$，$x_i = \frac{v_i}{v_p}$则 $x_1 = \frac{v_1}{v_p} = 1$

$x_2 = \frac{v_2}{v_p} = 1.01$，利用16题结果可得：

$$\frac{\Delta N_1}{N} = erf(x_2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_2 e^{-x_2^2} - erf(x_1) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_1 e^{-x_1^2}$$

查误差函数表：$erf(x_1) = 0.8427$　$erf(x_2) = 0.8468$

$$\therefore \quad \frac{\Delta N_1}{N} = 0.008$$

（2）由麦氏速率分布律：

$$dN_x = \frac{N}{\sqrt{\pi}} v_p^{-1} e^{-\frac{v_x^2}{v_p^2}} dv_x$$

$$\therefore \quad \Delta N_2 = \frac{N}{\sqrt{\pi}} v_p^{-1} \int_0^{v_2} e^{-\left(\frac{v_x}{v_p}\right)^2} dv_x - \frac{N}{\sqrt{\pi}} v_p^{-1} \int_0^{v_1} e^{-\left(\frac{v_x}{v_p}\right)^2} dv_x$$

$$\frac{\Delta N_2}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{v_2}{v_p}} \exp[-(v_x/v_p)^2] d(v_x/v_p) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{v_1}{v_p}} \exp[-(v_x/v_p)^2] d(v_x/v_p)$$

令 $\frac{v_x}{v_p} = x$，$\frac{v_1}{v_p} = x_1 = 1$，$\frac{v_2}{v_p} = x_2 = 1.01$

$$\therefore \quad \frac{\Delta N_2}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_2} e^{-x^2} dx$$

$$- \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{x_1} e^{-x^2} \cdot dx$$

利用误差函数：$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx$

$$\frac{\Delta N_2}{N} = \frac{1}{2}[erf(x_2) - erf(x_1)]$$

$$= \frac{1}{2}[0.8468 - 0.8427] = 0.21\%$$

（3）令$x = \frac{v}{v_p}$，由麦氏速度分布律得：

$$\frac{dN_3}{N} = \frac{1}{\pi\sqrt{\pi}} v_p^{-3} e^{-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{v_p^2}}$$

$$\cdot dv_x dv_y dv_z$$

$$\frac{\Delta N_3}{N} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left[\int_0^{x_2} e^{-x_2^2} dx - \int_0^{x_1} e^{-x_1^2} dx\right]^3$$

$$= \left(\frac{\Delta N_2}{N}\right)^3 = (0.002)^3 = 0.8 \times 10^{-8}$$

3-8　根据麦克斯韦速率分布函数，计算足够多的点，以$\frac{dN}{N}$为纵坐标，v为横坐标，作1摩尔氧气在100k和400k时的分子速率分布曲线。

解：由麦氏速率分布律得：

$$\frac{dN}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2KT}v^2} v^2$$

将$\pi = 3.14$，$N = N_A = 6.02 \times 10^{23}$ $T = 100K$

$m = 32 \times 10^{-3}$代入上式得到常数：

$$A = 4\pi N_A \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \quad B = \frac{m}{2KT}$$

$$\therefore \quad \frac{dN}{dv} = Ae^{-BV^2} \cdot V^2 \qquad (1)$$

为了避免麻烦和突出分析问题方法，我们只作如下讨论：

由麦氏速率分布律我们知道，单位速率区间分布的分子数随速率的变化，必然在最可几速率处取极大值，极大值为：

令$y = \frac{dN}{dv} = Ae^{-BV^2} V^2$ 则

$$\frac{dy}{dv} = A\left[e^{-BV^2} \cdot 2V + V^2 \cdot e^{-BV^2} \cdot (-2BV)\right] = 0$$

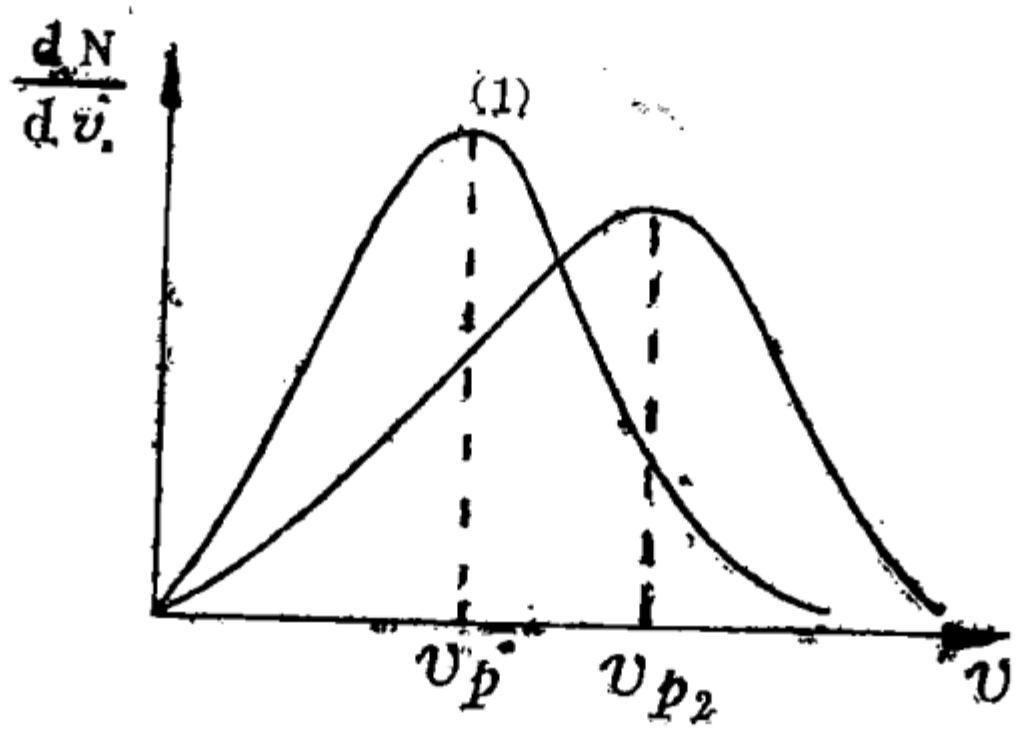
得 $V = V_p = \sqrt{\frac{1}{B}}$

又在$V = 0$时$y = 0$，$V \to \infty$时$y \to 0$

又 $V_{P1} = \sqrt{\frac{1}{B_1}} = \sqrt{\frac{2KT_1}{m}}$ $\quad V_{P2} = \sqrt{\frac{1}{B_2}} = \sqrt{\frac{2KT_2}{m}}$

$\because \quad T_1 = 100K < T_2 = 400K$

$\therefore \quad V_{P1} < V_{P2}$ 由此作出草图



题3—8图

3-9　根据麦克斯韦速率分布律，求速率倒数的平均值

$$\left(\frac{1}{V}\right)$$

解：

$$\left(\overline{\frac{1}{V}}\right)=\int_0^\infty \frac{1}{V} f(V)\,dv$$

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mV^2}{2KT}} V\,dV$$

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\left(-\frac{KT}{m}\right)$$

$$\cdot\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2KT}V^2}\cdot d\left(-\frac{m}{2KT}V^2\right)$$

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\cdot\left(-\frac{KT}{m}\right)$$

$$\cdot e^{-\frac{m V^2}{2K T}} \Big|_0^{\infty}$$

$$= \sqrt{\frac{2m}{\pi K T}} = \frac{4}{\pi \overline{V}}$$

3-10　一容器的器壁上开有一直径为0.20mm的小圆孔，容器贮有100℃的水银，容器外被抽成真空，已知水银在此温度下的蒸汽压为0.28mmHg。

（1）求容器内水银蒸汽分子的平均速率。

（2）每小时有多少克水银从小孔逸出？

解：（1）$\overline{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8\times8.31\times373}{3.14\times201\times10^{-3}}}$

$= 1.98\times10^2(m/s)$

（2）逸出分子数就是与小孔处应相碰的分子数，所以每小时从小孔逸出的分子数为：$N = \frac{1}{4} n \overline{V} \cdot s \cdot t$

其中$\frac{1}{4} n \overline{v} = \frac{1}{4} \cdot \frac{P\overline{V}}{KT}$是每秒和器壁单位面积碰撞的分子数；$s = \pi(\frac{d}{2})^2$是小孔面积，$t = 3600$秒，故$N = \frac{1}{4} \cdot \frac{P}{KT} \overline{v} st$。代入数据得：

$$N = 4.05\times10^{19}(个)$$

$$\therefore \quad M = mN = \frac{\mu}{N_A} N = \frac{201\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}} \times 4.05\times10^{19}$$

$$= 1\cdot35\times10^{-2}(g)$$

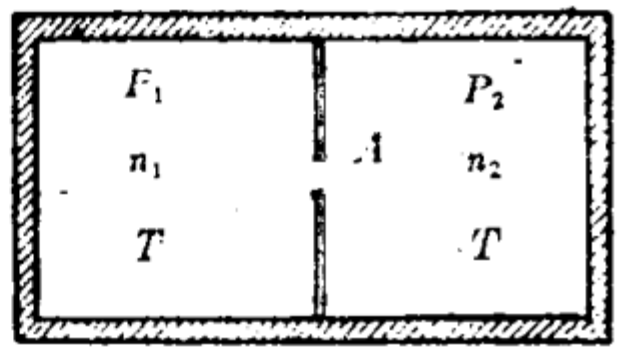
3-11　如图3—11一容器被一隔板分成两部分，其中气体的压强，分子数密度分别为p_1、n_1；p_2、n_2。两部分气

体的温度相同，都等于T，摩尔质量也相同，均为μ。试证明：如隔板上有一面积为A的小孔，则每秒通过小孔的气体质量为：

$$M=\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}A(P_1-P_2)$$

证明：

设$P_1>P_2$，通过小孔的分子数相当于和面积为A的器壁碰撞的分子数。



题3—11图

从Ⅰ跑到Ⅱ的分子数：$N_1=\frac{1}{4}n_1\overline{V}_1At$

从Ⅱ跑到Ⅰ的分子数：$N_2=\frac{1}{4}n_2\overline{V}_2At$

实际通过小孔的分子数，（从Ⅰ转移到Ⅱ）

$$\Delta N=N_1-N_2=\frac{1}{4}At(n_1\overline{V}_1-n_2\overline{V}_2)$$

因t＝1秒，$n=\frac{P}{KT}$　　$\overline{V}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$

$T_1=T_2=T$

$$\therefore\quad M=m\Delta N=\frac{1}{4}Am\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\left(\frac{P_1}{KT}-\frac{P_2}{KT}\right)$$

$$=\frac{1}{4}A\frac{\mu}{RT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}(P_1-P_2)$$

$$=\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}A\ (P_1-P_2)$$

若$P_2>P_1$则$M<0$，表示分子实际是从Ⅱ向Ⅰ转移。

3-12　有N个粒子，其速率分布函数为

$$f(v) = \frac{dN}{N dv} = C \quad (v_0 > v > 0)$$

$$f(v) = 0 \qquad (v > v_0)$$

（1）作速率分布曲线。

（2）由N和v_0求常数C。

（3）求粒子的平均速率。

解：（1）$f(v) = \begin{cases} c & (v_0 > v > 0) \\ 0 & (v > v_0) \end{cases}$

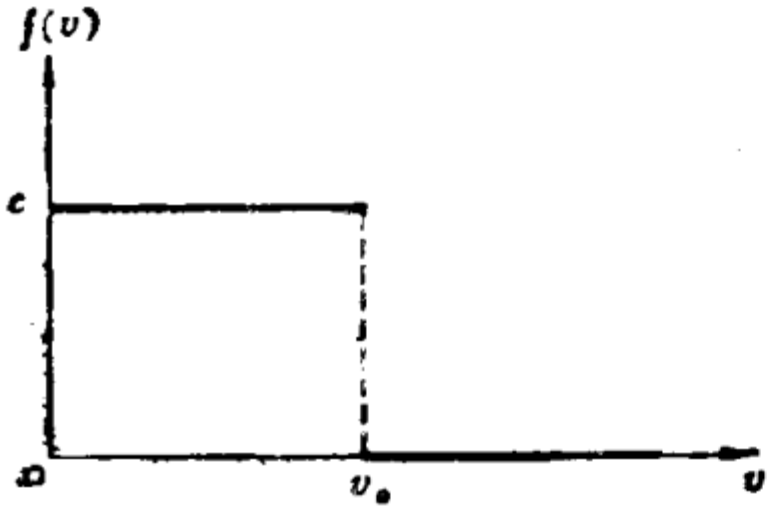
得速率分布曲线如图示。

（2）$\because \int_0^\infty f(v)dv = 1$

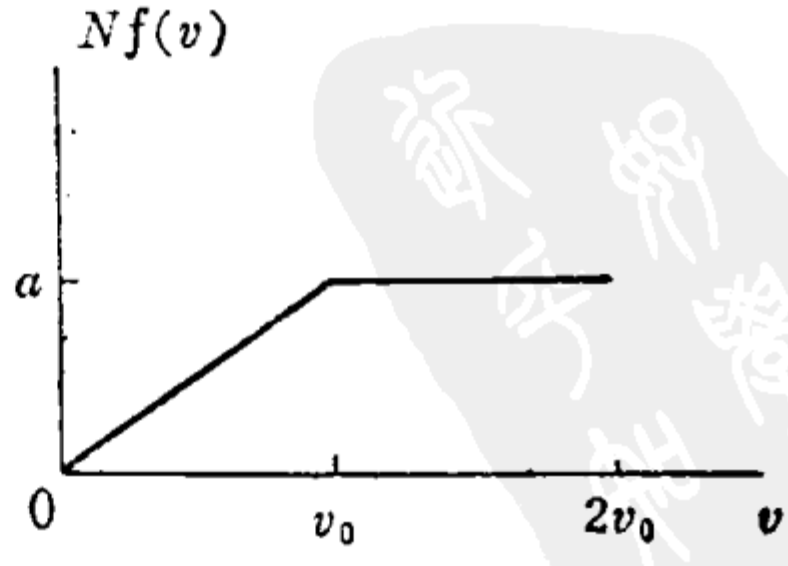
$$\therefore \int_0^\infty f(v)dv = \int_0^{v_0} c\,dv = 1$$

即$cv_0 = 1$　　$C = \frac{1}{v_0}$

（3）$\overline{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{1}{2} c v_0^2 = \frac{1}{2} v_0$



题3—12图



题3—13图

3-13　N个假想的气体分子，其速率分布如图3—13所

示（当v＞2v。时，粒子数为零）。

（1）由N和V。求a。

（2）求速率在1.5V。到2.0V。之间的分子数。

（3）求分子的平均速率。

解：由图得分子的速率分布函数：

$$f(V)=\begin{cases}\dfrac{Va}{V_0N} & (0<V<V)_0\\ \dfrac{a}{N} & (V_0<V<2V_0)\\ 0 & (V<2V_0)\end{cases}$$

（1） ∵ $dN=Nf(V)dv$

$$\therefore \quad N=\int_0^{\infty}Nf(V)dV=\int_0^{V_0}\frac{Va}{V_0}dV$$

$$+\int_{V_0}^{2V_0}a\,dv$$

$$=\frac{1}{2}\frac{a}{V_0}V_0+aV=\frac{3}{2}V_0a$$

$$\therefore \quad a=\frac{2N}{3V_0}$$

（2）速率在1.5V。到2 V。之间的分子数

$$\Delta N=\int_{1.5V_0}^{2V_0}Nf(V)dv=\int_{1.5V_0}^{2V_0}a\,dv$$

$$=a(2v_0-1.5v_0)$$

$$=\frac{1}{2}\frac{2N}{3v_0}\cdot v_0=\frac{N}{3}$$

$$(3)\ \overline{v}=\int_0^{2v_0} v f(v)dv = \int_0^{v_0} \frac{a}{v_0 N}v^2 dv$$

$$+\int_{v_0}^{2v_0} \frac{a}{N}v\,dv$$

$$=\frac{a}{3N}v^2{}_0+\frac{3a}{2N}v^2{}_0=\frac{11}{9}v_0$$

3-14 证明：麦克斯韦速率分布函数可以写作：

$$\frac{dN}{dx}=F(x^2)$$

其中 $x=\frac{v}{v_P}$ $\qquad v_P=\sqrt{\frac{2KT}{m}}$

$$F(x^2)=\frac{4N}{\sqrt{\pi}}x^2\cdot e^{-x^2}$$

证明：$dN=Nf(v)dv$

$$=4\pi N\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2KT}} v^2 dv$$

$$=4\pi N\pi^{-3/2}\cdot v_P^{-3}\cdot e^{-v^2/v_P^2} v^2 dv$$

$$=\frac{4N}{\sqrt{\pi}} e^{-v^2/v^2_P}\cdot\frac{v^2}{v^2_P} d\left(\frac{v}{v_P}\right)$$

$$=\frac{4N}{\sqrt{\pi}}\cdot e^{-x^2}x^2 dx$$

$$\therefore \frac{dN}{dx}=\frac{4N}{\sqrt{\pi}}\cdot e^{-x^2}\cdot x^2=F(x^2)$$

3-15 设气体分子的总数为N，试证明速度的x分量大于某一给定值v_x的分子数为：

$$\Delta N_{v_x\sim\infty} = \frac{N}{2}[1-\mathrm{erf}(x)]$$

（提示：速度的x分量在0到∞之间的分子数为 $\frac{N}{2}$ ）

证明：由于速度的x分量在区间$v_x\sim v_x+dv_x$内的分子数为

$$dN_{v_x} = \frac{N}{\sqrt{\pi}} v_P^{-1} e^{-v_x^2/v_P^2}\cdot dv_x$$

故在$v_x-\infty$范围内的分子数为：

$$\Delta N_{v_x\sim\infty} = \int_{v_x}^{\infty} dN_{v_x}$$

$$= \int_0^{\infty} dN_{,x} - \int_0^{v_x} dN_{v_x}$$

由题意：

$$\int_0^{\infty} dN_{v_x} = \frac{N}{2}$$

$$\int_0^{v_x} dN_{v_x} = \frac{N}{\sqrt{\pi}}\int_0^{v_x} v_P^{-1} e^{-v_x^2/v_P^2}\cdot dv_x$$

令

$$x = \frac{v_x}{v_P}$$

利用误差函数得：

$$\int_0^{v_x} dN_{v_x} = \frac{N}{2}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x} e^{-x^2}\,dx$$

$$= \frac{N}{2}\mathrm{erf}(x)$$

$$\therefore N_{v_x \sim \infty} = \frac{N}{2} - \frac{N}{2}\,erf(x)$$

$$= \frac{N}{2}\left[1 - erf(x)\right]$$

3-16 设气体分子的总数为N，试证明速率在0到任一给定值v之间的分子数为

$$\Delta N_{\sim v} = N\left[erf(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,x\,e^{-x^2}\right]$$

其中 $x = \frac{v}{v_P}$，v_P 为最可几速率

〔提示：$d(xe^{-x^2}) = e^{-x^2}dx - 2x^2e^{-x^2}dx$〕

证明：
$$\Delta N_{0-v} = N\int_0^v f(v)dv$$

$$= N\int_0^v 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2KT}v^2} v^2 dv$$

$$= \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\int_0^v v_P^{-3}\, e^{-v^2/v_P^2} v^2 dv$$

$$= \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\int_0^v e^{-v^2/v_P^2}\, v_P^{-1}\,\frac{v^2}{v_P^2}\cdot dv$$

令 $X = \frac{v}{v_P}$　　则 $dv = v_P dx$

$$\therefore\quad \Delta N_{0-v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2} x^2 dx$$

由提示得

$$x^2e^{-x^2}\,dx = \frac{1}{2}\left[\, e^{-x^2}\,dx - d(xe^{-x^2}) \,\right]$$

$$\therefore\ \Delta N_{0-v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2}\left[\int_0^x e^{-x^2}dx - \int_0^x d(xe^{-x^2}) \right]$$

$$= N\left[\mathrm{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} xe^{-x^2} \right]$$

3-17　求速度分量v_x大于$2v_P$的分子数占总分子数的比率。

解：设总分子数为N，速度分量v_x大于$2v_P$的分子数由15题结果得：

$$\Delta N_{2v_P\sim\infty} = \frac{N}{2}\left[\, 1 - \mathrm{erf}(x) \,\right]$$

其中　　$$x = \frac{v_x}{v_P} = \frac{2v_P}{v_P} = 2$$

可直接查误差函数表得：$\mathrm{erf}(2) \doteq 0.9952$

也可由误差函数：

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[\, z - \frac{z^3}{1!\cdot 3} + \frac{z^5}{3!\cdot 7} - \frac{z^9}{4!\cdot 9} - \frac{z''}{5!\cdot 11} + \cdots \right]$$

将$z = 2$代入计算得：

$$\mathrm{erf}(2) \doteq 0.9752$$

$$\therefore\ \frac{\Delta N_{2v_P\sim\infty}}{N} = \frac{1 - 0.9952}{2} \doteq 0.24\%$$

3-18　设气体分子的总数为N，求速率大于某一给定值v的分子数，设（1）$v=v_P$（2）$v=2v_P$，具体算出结果来。

解：（1）　$v=v_P$时，速率大于v_P的分子数

$$\Delta N_1 = N\int_v^\infty f(v)dv = N\left[\int_0^\infty f(v)dv - \int_0^v f(v)dv\right]$$

利用16题结果：

$$\Delta N_1 = N\left[1-erf(x)+\frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}\right]$$

这里 $x=\frac{v}{v_P}=1$

$$\therefore \Delta N_1 = N[1-0.8427+0.41]\doteq 0.57N$$

（2）$v=2v_P$ 时，$x=\frac{v}{v_P}=2$，则速率大于 $2v_P$ 的分子数为：

$$\Delta N_2 = N\left[1-erf(2)+\frac{2\times 2}{\sqrt{\pi}}e^{-4}\right]\doteq 0.046N$$

3—19　求速率大于任一给定值v的气体分子每秒与单位面积器壁的碰撞次数。

解：由18题结果可得单位体积中速率大于 v 的分子数为：

$$n_{v-\infty} = n\left[1-erf(x)+\frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}\right],\left(n=\frac{N}{V}\right)$$

在垂直x轴向取器壁面积dA，则速率大于v能与dA 相

碰的分子，其v_x仍在0～∞间，由《热学》P_{80}例题，每秒与单位面积器壁碰撞的速率大于v的分子数为：

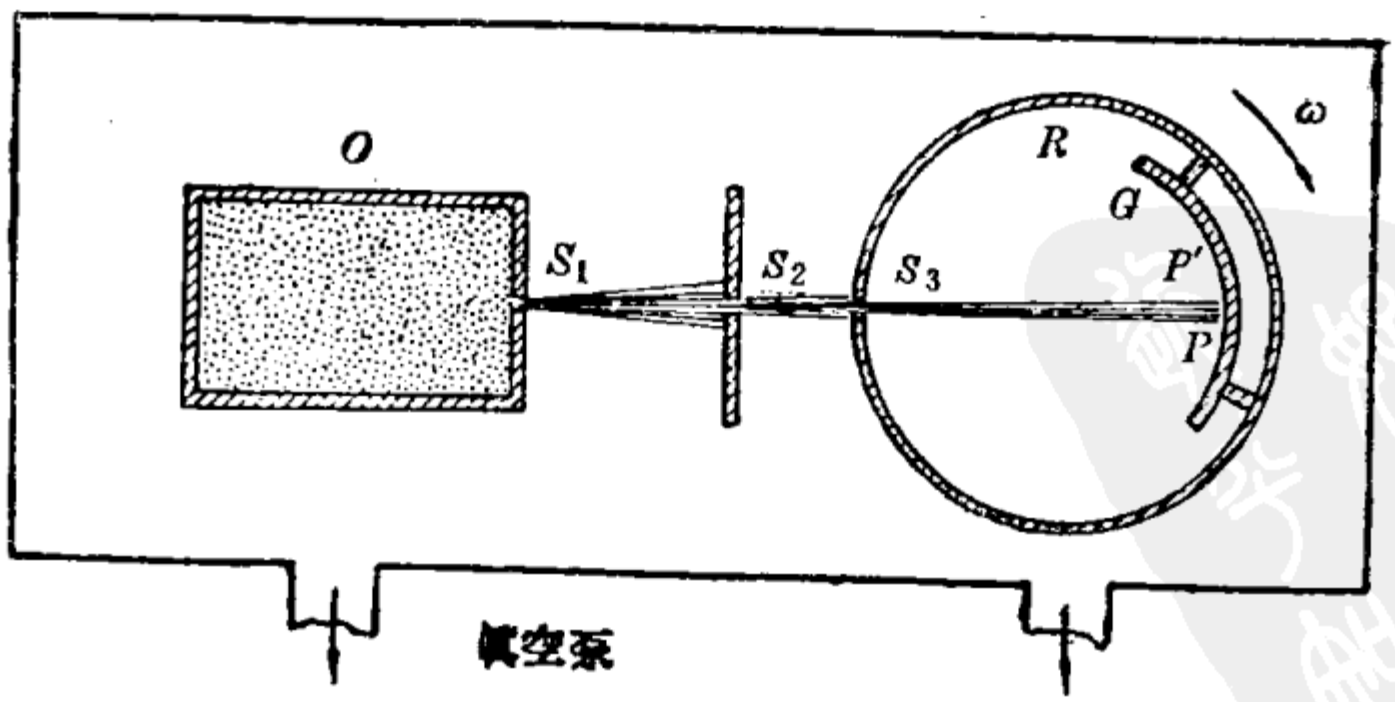
$$\Delta N = \int_0^{\infty} n_{v-\infty} f(v_x) v_x dv_x = \frac{1}{4}\overline{v} n_{v-\infty}$$

$$= \frac{1}{4} n\overline{v}\left[1 - er(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right]$$

$$\left(x = \frac{v}{v_P} \right)$$

3-20　在图3—20所示的实验装置中，设铋蒸汽的温度为$T = 827K$，转筒的直径为$D = 10cm$，转速为$\omega = 200\pi 1/s$，试求铋原子Bi和Bi_2分子的沉积点P′到P点(正对着狭缝s_3)的距离s，设Bi原子和Bi_2分子都以平均速率运动。

解： 铋蒸汽通过s_3到达P′处的时间为：$t = \frac{D}{\overline{v}}$在此时间里R转过的弧长为：



题3—20图

$$S=\frac{1}{2}D\omega t=\frac{\omega D^2}{2\overline{v}}$$

$\because$ $\mu_{Bi}=209$ $\mu_{Bi_2}=418$

$$\therefore \quad S_{Bi}=\frac{\omega D^2}{2\overline{v}}=\frac{\omega D^2}{2}\sqrt{\frac{\pi\mu_{Bi}}{8RT}}$$

代入数据得: $S_{Bi}=1.08(cm)$

$$S_{Bi_2}=\frac{\omega D^2}{2}\sqrt{\frac{\pi\mu_{Bi_2}}{8RT}}=1.53(cm)$$

3-21 飞机的起飞前机舱中的压力计指示为 1.0atm，温度为27℃；起飞后压力计指示为0.80atm，温度仍为27℃，试计算飞机距地面的高度。

解：根据等温气压公式：$P=P_0 e^{-\frac{\mu gH}{RT}}$

有$\ln\frac{P_1}{P_2}=-\frac{\mu gH}{RT}$

$$\therefore \quad H=-\ln\frac{P_2}{P_1}\cdot\frac{RT}{\mu g}$$

其中 $\ln\frac{P_1}{P_2}=\ln\frac{0.8}{1.0}\doteq-0.223$，空气的平均分子量 $\mu=29$。

$$\therefore \quad H=0.223\times\frac{8.31\times300}{29\times10^{-3}\times9.8}\doteq2.0\times10^3(m)$$

3-22 上升到什么高度处大气压强减为地面的75%？设空气的温度为0 ℃。

解：由题意知：$\frac{P_2}{P_1}=0.75$。

故 $H=-\ln\frac{P_2}{P_1}\cdot\frac{RT}{\mu g}$

代入数据得：$H = 2.3 \times 10^3$（m）

3-23 设地球大气是等温的，温度为 $t = 5.0°C$，海平面上的气压为$P_0 = 750\,mmHg$，今测得某山顶的气压$P = 590\,mmHg$，求山高。已知空气的平均分子量为28.97。

解： $H = -\ln\frac{P}{P_0} \cdot \frac{RT}{\mu g}$　　代入数据得：

$$H = 2.0 \times 10^3\ (m)$$

3-24 根据麦克斯韦速度分布律，求气体分子速度分量v_x的平方平均值，并由此推出气体分子每一个平动自由度所具有的平动能。

解：（1）$\overline{v^2}_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x$

$$= 2\int_0^{\infty} v^2_x \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2KT}v^2_x} dv_x$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} v^{-1}_P \int_0^{\infty} v^2_x e^{\frac{-m}{2KT}v^2_x} \cdot dv_x$$

查《热学》附录3—1表得：

$$\overline{V}^2_x = \frac{1}{2} V_p^{-1} \left(\frac{2KT}{m}\right)^{3/2} = \frac{KT}{m}$$

同理可得：

$$\overline{V}^2_y = \overline{V}_z^2 = \frac{KT}{m}$$

（2）分子总的平动能：

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_x} + \overline{\varepsilon_y} + \overline{\varepsilon_z}$$

$$\overline{\varepsilon_x} = \frac{1}{2} m \overline{V}_x^2 = \frac{KT}{2}$$

同理得：

$$\overline{\varepsilon_y} = \overline{\varepsilon_z} = \frac{KT}{2}$$

可见，气体分子的平均平动能按自由度均分，都等于$\frac{1}{2}KT$。

3-25　令$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$表示气体分子的平动能，试根据麦克斯韦速率分布律证明，平动能在区间$\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$内分子数占总分子数的比率为：

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(KT)^{-3/2}\ \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\varepsilon/KT}\ \cdot d\varepsilon$$

根据上式求分子平动能ε的最可几值。

证明：（1）$\because f(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}$

$$\cdot e^{\frac{-m}{2KT}v^2} \cdot v^2 dv$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}(KT)^{-3/2} \cdot \left(\frac{m}{2}v^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\cdot e^{-mv^2/2KT} \cdot d\left(\frac{mv^2}{2}\right)$$

$\because$　$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$

故上式可写作：

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(KT)^{-3/2} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\varepsilon/KT} \cdot d\varepsilon$$

（2）求ε最可几值即$f(\varepsilon)$为极大值时对应的ε值。

$$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(KT)^{-3/2}\left[\varepsilon^{\frac{1}{2}}\ e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\left(-\frac{1}{KT}\right)\right.$$

$$+ e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} \cdot \frac{1}{2}\varepsilon^{-\frac{1}{2}}\Big]$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}(KT)^{-3/2} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\left(\frac{1}{2}\varepsilon^{-\frac{1}{2}}\right.$$

$$\left. - \varepsilon^{\frac{1}{2}}/KT\right) = 0$$

$$\therefore \quad \frac{1}{2}\varepsilon^{-\frac{1}{2}} - \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{KT} = 0$$

得： $\varepsilon_p = \varepsilon = \frac{KT}{2}$

3-26 温度为27°C时，一摩尔氧气具有多少平动动能？多少转动动能？

解： 氧气为双原子气体，在 $T = 300K$ 下有三个平动自由度，两个转动自由度。

由能均分定理得：

$$\varepsilon_{平} = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 300 = 3.74 \times 10^3(J)$$

$$\overline{\varepsilon}_{转} = \frac{2}{2}RT = 8.31 \times 300 = 2.49 \times 10^3(J)$$

3-27 在室温300K下，一摩尔氢和一摩尔氮的内能各是多少？一克氢和一克氮的内能各是多少？

解： $U_{氢} = \frac{5}{2}RT = 6.23 \times 10^3(J)$

$$U_{氮} = \frac{5}{2}RT = 6.23 \times 10^3(J)$$

可见，一摩尔气体的内能只与其自由度（这里 $t = 3$，$r = 2$，$s = 0$）和温度有关。

一克氧和一克氮的内能：

$$u = \frac{U}{\mu}$$

$$\therefore \quad u_{氢} = \frac{U_{氢}}{\mu_{氢}} = \frac{6.23\times10^{3}}{2} = 3.12\times10^{3}(J)$$

$$u_{氮} = \frac{U_{氮}}{\mu_{氮}} = \frac{6.23\times10^{3}}{28} = 2.23\times10^{2}(J)$$

3-28 求常温下质量为M = 3.00g 的水蒸气与M = 3.00g 的氢气的混合气体的定容比热

解：设C'_{v_1}、C'_{v_2}分别为水蒸气和氢气的定容比热，C_{v_1}、C_{v_2}分别为水蒸气和氢气的定容摩尔热容量。在常温下可忽略振动自由度，则有：

$$C_{v_1} = \frac{6}{2}R = 3R$$

$$\therefore \quad C_{v_1}' = \frac{C_{v_1}}{\mu_1} = \frac{3R}{\mu_1}$$

$$C_{v_2} = \frac{5}{2}R = 2.5R$$

$$C'_{v_2} = \frac{C_{v_2}}{\mu_2} = \frac{2.5R}{\mu_2}$$

$$C_v = \frac{C_{v'_1}M_1 + C_{v_2}'M_2}{M_1 + M_2} = \frac{C_{v_1}' + C'_{v_2}}{2}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{3R}{\mu_1} + \frac{2.5R}{\mu_2}\right)$$

$$= 5.9\ (\ J/gK\ )$$

3-29 气体分子的质量可以由定容比热算出来，试推导由定容比热计算分子质量的公式。设氩的定容比热$C_v = 75\ Cal\cdot Kg^{-1}\cdot K^{-1}$，求氩原子的质量和氩的原子量。

解：（1）一摩尔物质定容热容量为：

$C_v = \mu c_v$，对理想气体来说：

$$C_v = \frac{1}{2}(t+r+2s)R$$

$$\text{分子质量 } m = \frac{\mu}{N_A} = \frac{C_v}{c_v} \cdot \frac{1}{N_A}$$

$$= \frac{1}{2}(t+r+2s)R \cdot \frac{1}{c_v N_A}$$

$$= \frac{1}{2}(t+r+2s) \cdot \frac{K}{C_V} \quad (C_V = 75 cal/_{Kg \cdot K})$$

（2）氩是单原子分子，故 $C_v = \frac{3}{2}R$

$$= 3 (Cal/mol.K)$$

$$\text{故氩的原子量 } \mu = \frac{C_v}{c_v} = 4.0 \times 10^{-2} (Kg/mol)$$

$$\text{分子质量 } m = \frac{\mu}{N_A} \doteq 6.6 \times 10^{-26} (Kg)$$

3-30　某种气体的分子由四个原子组成，它们分别处在正四面体的四个顶点：

（1）求这种分子的平动、转动和振动自由度数。

（2）根据能均分定理求这种气体的定容摩尔热容量。

解：（1）因n个原子组成的分子最多有3n个自由度。其中3个平动自由度，3个转动自由度，3n－6个是振动自由度。这里n＝4，故有12个自由度。其中3个平动、3个转动自由度，6个振动自由度。

（2）定容摩尔热容量：

$$C_v = \frac{1}{2}(t+r+2S)R$$

$$= \frac{1}{2} \times 18 \times 2$$

$$= 18 (Cal/mol.K)$$

第四章　气体内的输运过程

一、思　考　题

4.1　何谓自由程和平均自由程？平均自由程与气体的状态以及分子本身的性质有何关系？在计算平均自由程时，哪里体现了统计平均？

答： 每个分子在任意两次连续碰撞之间所通过的自由路程叫分子的自由程。分子在连续两次碰撞之间所通过自由路程的平均值称平均自由程。平均自由程为：

$\overline{\lambda} = \frac{KT}{\sqrt{2}\ \pi d^2 P}$ 可见 $\overline{\lambda}$ 与气体的温度成正比，与气体的压强成反比，与分子有效直径的平方成反比。在计算平均自由程时，用碰撞频率、分子运动速率时都体现了统计平均。

4.2　容器内贮有一定量的气体，保持容积不变，使气体的温度升高，则分子的碰撞频率和平均自由程各怎样变化？

答： 分子碰撞频率 $\overline{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$，平均自由程 $\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$。可见当气体质量和体积不变，温度升高时，碰撞频率增大，平均自由程不变。

（$\because n = \frac{N}{V}$ 没变）。

4.3　理想气体定压膨胀时，分子的平均自由程和碰撞频率与温度的关系如何？

答： 因为分子的平均自由程$\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$碰撞频率

$$\overline{Z}=\sqrt{2}\pi d^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\cdot\frac{P}{KT}=\frac{\sqrt{2}\pi d^2}{K}\sqrt{\frac{8R}{\pi\mu}}\frac{P}{\sqrt{T}}$$

故知在等压膨胀时，$\overline{\lambda}\propto T$，$\overline{Z}\propto\frac{1}{\sqrt{T}}$。

4.4　用哪些办法可以使气体分子的碰撞频率减小？

答： 由$\overline{Z}=\sqrt{2}\pi d^2\overline{v}n$知减小分子密度（即增大气体体积）和减小分子的平均速率（即降低气体的温度）都可减小碰撞频率。

4·5　容器内贮有一摩尔的气体，设分子的碰撞频率为$\overline{Z}$，问容器内所有分子在一秒内总共碰撞多少次？

答： 一摩尔气体内分子数为N_A，分子碰撞频率为$\overline{Z}$，即一个分子在一秒内与其它分子碰撞$\overline{Z}$次，对于N_A个分子，考虑到每次碰撞对应两个分子，一秒内共碰撞$\frac{N_A\overline{Z}}{2}$次。

4·6　如果认为两个分子在离开一定距离时，相互间存在一有心力作用，则这时分子的有效直径、碰撞截面和平均自由程等概念是否还有意义？

答： 分子是由原子核和电子组成的复杂带电系统，分子间的碰撞实质是在分子力作用下分子相互间的散射过程，为研究的方便，才把分子看作具有一定体积的刚性球，把分子间的相互作用过程看作刚性球的弹性碰撞，两分子质心间最

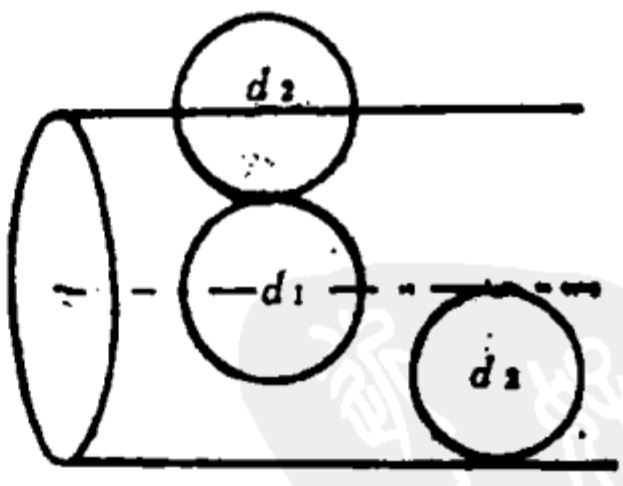
小距离的平均值就被认为是刚球的直径，叫做分子的有效直径。这个定义就考虑了分子间的作用力，否则就不用“有效”两字了。所以在给出分子有效直径、碰撞截面、平均自由程时已考虑了分子力，故上述概念在考虑分子力作用时仍有意义。

4·7　如果把分子看作相互间有引力作用的刚球（苏则朗模型），则分子的碰撞截面和平均自由程如何随温度变化？

答：分子间的作用力在分子相互靠近到小于r_0时表现为斥力。分子力一般不随温度变化，当温度升高时，分子运动速率变大，分子间相互作用过程中就可克服分子斥力作用而靠得较近，即分子间的最小距离变小，所以，碰撞截面变小，平均自由程变大。

4·8　混合气体由两种分子组成，其有效直径分别为d_1和d_2，如果考虑这两种分子的相互碰撞，则碰撞截面为多大？平均自由程为多大？

答：若只考虑两种不同分子之间的相互碰撞，则只有当分子中心的距离$D \leqslant \left(\frac{d_1}{2}+\frac{d_2}{2}\right)$时，碰撞才能发生。所以相互碰撞截面是



题4·8图

$$\sigma = \pi D^2 = \frac{\pi}{4}(d_1+d_2)^2$$

设直径为d_1和d_2的两种分子的数密度为n_1和n_2，二者相对运动的平均速率是$\overline{u}$，那么，它们的平均碰撞频率是

$$\overline{Z_1} = \sigma \overline{u}\, n_2, \quad \overline{Z_2} = \sigma \overline{u} n_1$$

因为每一种分子的平均速率是

$$\overline{v_1} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m_1}}, \quad v_2 = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m_2}}$$

根据麦氏速度分布律，应当有

$$\overline{u} = \sqrt{\overline{v_1}^2 + \overline{v_2}^2} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}$$

所以平均自由程分别为

$$\overline{\lambda_1} = \overline{V_1} / \overline{Z_1} = \frac{1}{\sigma n_2}\sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}$$

$$\overline{\lambda_2} = \overline{V_2} / \overline{Z_2} = \frac{1}{\sigma n_1}\sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}$$

若考虑同种分子之间的碰撞，计算截面时，要取统计平均值。

4·9　三种输运过程遵从怎样的宏观规律？它们有哪些共同的特征？阐明三个梯度和三个输运系数的物理意义。

答： 粘滞遵从 $f = \eta\left(\frac{du}{dz}\right)_z dS$ 牛顿粘滞定律；热传导过程遵从 $dQ = -K\left(\frac{dT}{dZ}\right)_z \cdot dSdt$ 付立叶定律；扩散过程遵从 $dM = -D\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_z \cdot dSdt$ 裴克定律。其共同特征为：式子右端梯度都定量地描述气体内部的不均匀性，左端是消除这些不均匀性的倾向，它们都是提示出气体趋向于各处均匀一致的特性。速度梯度是矢量，其大小是在垂直流速方向上相距单位距离的两个流层的速度差，方向为垂直流速方向并指向流速增大的方向；温度梯度是矢量，其值为

沿温度降低最快方向上单位距离上温度的改变量，指向温度较高的方向；密度梯度是矢量，其值为沿密度变化最快方向上单位距离上密度的改变量，指向密度较大的方向。粘滞系数μ是通过流层单位面积上传递的动量； 导热系数K是温度梯度为 1 时单位时间内通过单位等温面上热能；扩散系数D是密度梯度为 1 时在单位时间内通过单位面积上转移的质量。

4·10 在讨论三种输运过程的微观理论时，我们作了哪些简化假设？提出这些假设的根据是什么？

答： 未考虑分子按速率的分布，认为所有分子的速率$\overline{v}$和自由程$\overline{\lambda}$都相同；把分子经过多次碰撞最后达到“同化”的过程简化为分子受到一次碰撞就被完全“同化”。前者的根据是统计平均值理论，后者的根据是多次碰撞必然达到平衡态使分子间无从区别即“同化”。

4·11 分子热运动和分子碰撞在输运过程中各起什么作用？哪些物理量体现了它们的作用？

答： 热运动使分子由一处转移到另一处，使原来不均匀性的气体随各处分子的不断地相互“搅拌”而逐渐趋于均匀一致，故热运动在输运过程中起着重要的作用。碰撞频繁使分子运动路线曲折，分子由一处转移到另一处所需时间就越长，分子的“搅拌”进行得越慢，故碰撞在输运过程中也起着重要的作用。三个输运系数中的$\overline{v}$、$\overline{\lambda}$体现了它们的作用。

4·12 伍分硬币的一面刻印着国徽，另一面刻印着伍分的字样，如果把一枚硬币向地面投掷，则出现国徽一面和字

样一面（向上）的几率各是1/2。在某一次投掷后，问：

（1）平均地讲，需投掷几次才会出现国徽。

（2）平均地讲，自上一次出现国徽到这一次投掷，其间投掷的次数是几。

（3）如果这一次出现的刚好是国徽，则平均地讲需投掷几次，才会再出现国徽？

答： 因为出现其中一面的几率为1/2，故平均地讲每投掷两次就会出现一次国徽，题中（2）不严密，如是自上次出现国徽到这一次出现国徽，其间投掷次数应是1·（3）需再投掷两次。

4·13 考虑分子间的碰撞，设平均自由程$\overline{\lambda}$，在任一时刻t考察某个分子A，问

（1）平均地讲，分子A通过多长的路程才会与另一分子相碰？

（2）自上一次受碰到时刻t，平均地讲，分子A通过了多长的路程？

（3）如果在时刻t分子A刚好与其它分子碰过一次，则平均地讲，分子A需通过多长的路程才会与另一分子相碰？

答：（1）平均地讲两次碰撞间通过路程为$\overline{\lambda}$。（2）分子A的平均速度为$\overline{v}$，除碰撞瞬时外分子作匀速运动，故经过时间t分子A通过的路程为$S=\overline{v}\cdot t$。（3）通过路程为$\overline{\lambda}$。

4·14 从微观的角度推导输运过程的宏观规律时，我们假定就平均效果而言，A、B两部分的分子在通过dS面前最后一次受碰处都与dS相距$\overline{\lambda}$，这实质上是认为通过dS面的分子无碰撞地通过了$2\overline{\lambda}$的路程，有人说“这种算法是不正

确的，既然分子的平均自由程是$\overline{\lambda}$，则A、B两部分的分子通过dS面前最后一次受碰就应取在与dS相距$\frac{1}{2}\overline{\lambda}$处”。你是否同意这种看法？如果不同意，应怎样说服他？

答： 认为最后一次碰撞取在与dS相距$\frac{1}{2}\overline{\lambda}$处是不对的，因为大于$\frac{1}{2}\overline{\lambda}$小于$\overline{\lambda}$处作最后一次碰撞的分子也可以通过A、B两部分的界面，故上面认识不能包括全部参加输运的分子，认为在$\frac{1}{2}\overline{\lambda}$处是不正确的。但应当注意取最后一次碰撞距dS为$\overline{\lambda}$处，这不能说分子的平均自由程是$2\overline{\lambda}$，因为最后一次碰撞距dS为$\overline{\lambda}$，但通过A、B两部分界面后的第一次碰撞并不一定距界面为$\overline{\lambda}$。

4·15 有一空心的园柱体，内外表面温度不同，问在柱层中不同半径处的温度梯度是否相同？

答： 在热传导中，热流密度$\vec{j} = -K\nabla T$，在半径小处，热流密度大，温度梯度亦大。在半径大处，热流密度小，温度梯度也小。

4·16 η·K和D与气体的压强各有什么关系？试从物理上说明这些关系？

答： $\eta \sim \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4Km}{\pi}}\cdot\frac{T^{1/2}}{\sigma}$，$K \sim \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4Km}{\pi}}C_v\frac{T^{1/2}}{\sigma}$

可见在一定的温度下，粘带系数η和导热系数K与压强P无关，这是因为当P降低时，单位体积内的分子数n减少，单位时间内通过dS面两边交换的分子对数确实减少；但同时分子的平均自由程加大，两边的分子能够从相距更远的气层无碰撞地通过ds面，由于存在着这两种相反的作用，结果η

和K都与P无关。但，在压强足够低，以至$\overline{\lambda}$接近容器的线度l时，再降低压强，$\overline{\lambda}$便受l的限制不能再增大，结果使低压下气体的η和k随p的降低而减小。扩散系数

$D=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4K^3}{\pi m}}\cdot\frac{T^{3/2}}{\sigma P}$可见在一定温度下D与P成反比，这是因为在温度不变下，P变大时，分子密度n变大，分子碰撞频繁使这通过dS面的分子数变少，故D也变小，结果D与P成反比。

4·17 一定量气体先经过等容过程，使其温度升高一倍，再经过等温过程使其体积膨胀为原来的二倍，问后来的$\overline{\lambda}$、η、K、D（平均自由程、粘滞系数、热传导系数、扩散系数）各为原来的多少倍？

解： 设原来温度T_0，原来分子密度n_0，则后来温度$T=2T_0$，分子密度$n=\frac{n_0}{2}$由$\overline{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$知$\overline{\lambda}=2\overline{\lambda_0}$。由$\eta=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4Km}{\pi}}\cdot\frac{T^{1/2}}{\sigma}$知$\eta=\sqrt{2}\eta_0$，

由$K=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4KT}{\pi}}\cdot C_V\cdot\frac{\sqrt{T}^{1/2}}{\sigma}$知$K=\sqrt{2}K_0$，由$D=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4K\ T}{\pi m}}\cdot\frac{1}{\sigma n}$知$D=2\sqrt{2}D_0$。

二、习　　题

4—1 氢气在1.0atm，15°C时的平均自由程为1.18×10^{-7}m，求氢分子的有效直径，

解： 由 $\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$ 得：

$d=\sqrt{\frac{KT}{\sqrt{2}\pi P\overline{\lambda}}}$ 代入数据得：$d=2.7\times10^{-10}(m)$

4—2　氮分子的有效直径为$3.8\times10^{-10}m$，求其在标准状态下的平均自由程和连续两次碰撞间的平均时间。

解： $\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$ 代入数据得：$\overline{\lambda}=5.8\times10^{-8}(m)$

$$\overline{t}=\frac{\overline{\lambda}}{\overline{v}}=5.8\times10^{-8}\Big/1.59\sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$ 代入数据得：

$\overline{t}=1.3\times10^{-10}(S)$

4—3　氧分子的有效直径为$3.6\times10^{-10}m$，求其碰撞频率，

已知：（1）氧气的温度为300K，压强为1.0atm；

（2）氧气的温度为300K，压强为$1.0\times10^{-6}atm$

解： 由 $\overline{\lambda}=\frac{\overline{v}}{\overline{Z}}$ 得 $\overline{Z}=\frac{\overline{v}}{\overline{\lambda}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\Big/\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$ 代入数据得：

$$\therefore Z_1=6.3\times10^9(S^{-1})$$

$$Z_2=10^{-6}\cdot Z_1=10^{-6}\times6.3\times10^9=6.3\times10^3(S^{-1})$$

4—4　某种气体分子在25℃时的平均自由程为$2.63\times10^{-7}m$。

（1）已知分子的有效直径为$2.6\times^{-10}m$，求气体的压强。

（2）求分子在1.0m的路程上与其它分子的碰撞次数。

解：（1）由 $\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$ 得：

$P=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2\overline{\lambda}}$ 代入数据得：

$P=5.21\times10^4(J/m^3)=5.2\times10^{-1}(atm)$

（2）分子走1.0m路程碰撞次数

$$N=\frac{1.0}{\overline{\lambda}}=\frac{1.0}{2.63\times10^{-7}}=3.8\times10^6(次)$$

4—5　若在1.0atm下，氧分子的平均自由程为6.8×10^{-8}m，在什么压强下，其平均自由程为1.0mm？设温度保持不变。

解： 由 $\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$ 得 $\frac{\overline{\lambda_1}}{\overline{\lambda}}=\frac{P}{P_1}$

$$\therefore\quad P=P_1\cdot\frac{\overline{\lambda_1}}{\overline{\lambda}}=1.0\times\frac{6.8\times10^{-8}}{10^{-3}}$$

$$=6.8\times10^{-5}(atm)$$

4—6　电子管的真空度约为1.0×10^{-5}mmHg，设气体分子的有效直径为3.0×10^{-10}m，求27℃时单位体积内的分子数，平均自由程和碰撞频率。

解： $n=\frac{P}{KT}=\frac{1.33\times10^{-3}}{1.38\times10^{-23}\times300}=3.2\times10^{17}(m^{-3})$

（2）$\overline{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2n}=7.8(m)$

（3）若电子管中是空气，则$\mu=29\times10^{-3}Kg\cdot mol^{-1}$

$$\overline{Z}=\frac{\overline{v}}{\overline{\lambda}}=\frac{1}{\overline{\lambda}}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}=60(S^{-1})$$

4-7　今测得温度为15℃压强为76cmHg时，氩分子和氖分子的平均自由程分别为$\overline{\lambda}_{Ar}=6.7\times10^{-8}$m 和$\overline{\lambda}_{Ne}=13.2\times10^{-8}$m问：

（1）氩分子和氖分子的有效直径之比是多少？

（2）t=20℃　P=15cmHg时，$\overline{\lambda}_{Ar}$为多大？

（3）t=−40℃、P=75cmHg 时，$\overline{\lambda}_{Ne}$为多大？

解：（1）由$\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2P}$得：

$$\frac{d_{Ar1}}{d_{Ne1}}=\sqrt{\frac{\overline{\lambda}_{Ne1}}{\overline{\lambda}_{Ar1}}}=1.4$$

（2）假设氩分子在两个状态下有效直径相等，由$\overline{\lambda}=\frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2p}$得：

$$\overline{\lambda}_{Ar2}=\overline{\lambda}_{Ar1}\cdot\frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{P_1}{P_2}=3.45\times10^{-7}\ (m)$$

（3）设氖气分子在两个状态下有效直径相等，与（2）同理得：

$$\overline{\lambda}_{Ne3}=\overline{\lambda}_{Ne1}\cdot\frac{T_3}{T_1}\cdot\frac{P_1}{P_3}=1.1\times10^{-7}\,m$$

4-8　在气体放电管中，电子不断与气体分子相碰，因电子的速率远远大于气体分子的平均速率，所以后者可以认为是静止不动的。设电子的“有效直径”比起气体分子的有效直径d来可以忽略不计。

（1）电子与气体分子的碰撞截面σ为多大？

（2）证明：电子与气体分子碰撞的平均自由程为：

$\overline{\lambda}_e = \frac{1}{\sigma n}$，n 为气体分子的数密度，

解：（1）因为电子的有效直径与气体分子的有效直径相比，可以忽略不计，因而可把电子看成质点。又因为气体分子可看作相对静止，所以凡中心离电子的距离等于或小于d/2的分子都能与电子相碰，且碰撞截面为：

$$\sigma = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}\pi d^2$$

（2）电子与气体分子碰撞频率为：

$\overline{z} = \sigma n \overline{v}_e$（$\overline{v}_e$为电子平均速率）

$$\therefore \quad \overline{\lambda} = \frac{\overline{v}_e}{\overline{z}} = \frac{\overline{v}_e}{\sigma n \overline{v}_e} = \frac{1}{\sigma n}$$

4-9 设气体分子的平均自由程为$\overline{\lambda}$。试证明：一个分子在连续两次碰撞之间所走路程至少为 x的几率是$e^{-x/\overline{\lambda}}$

解：根据$N = N_0 e^{-x/\overline{\lambda}}$（4·6）式知在$N_0$个分子中自由程大于x 的分子占总分子数的比率为：$\frac{N}{N_0} = e^{-x/\overline{\lambda}}$，由几率概念知：对于一个分子，自由程大于 x的几率为$\frac{N}{N_0}$，故一个分子连续两次碰撞之间所走路程至少为 x 的几率是$e^{-x/\overline{\lambda}}$。

4-10 某种气体分子的平均自由程为10cm、在10000段自由程中，（1）有多少段长于10cm？（2）有多少段长

于50cm？（3）有多少段长于5cm而短于10cm？（4）有多少段长度在9.9cm到10cm之间？（5）有多少段长度刚好为10cm？

解： N_0个分子中按不同自由程分布的分子数占总分子数的比率与一个分子在N_0段自由程中按不同自由程分布几率相同，即N_0个分子在某一自由程的分子数就是N_0段自由程中具有这个自由程的段数。故

$N = N_0 e^{-x/\overline{\lambda}}$可表示自由程长于x的段数

（1）设长于10cm的段数为N_1，总段数为N_0

$$N_1 = N_0 e^{-x/\overline{\lambda}} = 10000 e^{-10/10} \doteq 3679 \text{（段）}$$

（2）设长于50cm的段数为N_2

$$N_2 = N_0 e^{-x/\overline{\lambda}} = 10000 e^{-50/10} \doteq 67 \text{（段）}$$

（3）设长于5cm短于10cm的段数为N_3

$$N_3 = 10000(e^{-5/10} - e^{-10/10}) \doteq 2387 \text{（段）}$$

（4）设长度在9.9cm到10cm之间的段数为N_4

$$N_4 = 10000(e^{-0.99} - e^{-1}) \doteq 37 \text{（段）}$$

（5）按统计规律，不能确定长度刚好为10cm的有多少段。

4-11　某一时刻氧气中有一组分子都刚与其它分子碰撞过，问经过多少时间后其中还能保留一半未与其它分子相碰。设氧分子都以平均速率运动，氧气的温度为300K，在给定的压强下氧分子的平均自由程为2.0cm.

解： 考虑分子在t时间内走了x路程未被碰的分子数与

总分子数中自由程大于x的分子数相等。设自由程大于x的分子数为N、则 $N=\frac{N_0}{2}=N_0e^{-x/\overline{\lambda}}$

$$\therefore \quad x=\overline{\lambda}\cdot\ln 2$$

$$t=\frac{x}{\overline{v}}=\lambda\ln 2\cdot\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}}$$

$$=3.1\times10^{-6}(S)$$

4-12 需将阴极射线管抽到多高的真空度(用mmHg表示)，才能保证从阴极发射出来的电子有90%能达到20cm远处的阳极，而在中途不与空气分子相碰?

解：设从阴极发射出来的电子有N_0个，自由程大20cm的电子有N个，则$N/N_0=e^{-20/\overline{\lambda}}=0.9$ 故$\overline{\lambda}=\frac{-20}{\ln 0.9}$

$$=190(cm)=1.9(m)$$

由本章第8题知:

$$\overline{\lambda}_e=\frac{1}{\sigma n}=\frac{4}{\pi d^2 n}=\frac{4KT}{\pi d^2 p}$$

若温度为0℃，因空气的主要成分是氮气，故由《热学》P_{129}例题1得空气分子的有效直径的近似值:

$d=3.5\times10^{-10}(m)$

$\therefore \quad P=\frac{4KT}{\pi d^2\overline{\lambda}_e}$代入数据得:

$$P=1.55\times10^{-4}(mmHg)$$

4-13 由电子枪发出一束电子射入压强为P的气体。在电子枪前相距x处放置一收集电极，用来测定能自由通过(即不与气体分子相碰)这段距离的电子数。已知电子枪发

射电子流强度为100μA（微安）当气压 $p=100\,N/m^2$，$x=10cm$时，到达收集极的电子流强度为37μA。（1）电子的平均自由程为多大？（2）当气压降到$50\,N/m^2$时，到达收集极的电子流为多大？

解： 由于电子流强度与电子数成正比，所以有

$I=I_0e^{-x/\overline{\lambda}}$，I是自由程大于x的电子在收集极引起的电子流强度。

（1）$\because \quad I=I_0e^{-x/\overline{\lambda}}$

$$\therefore \quad \overline{\lambda}_1=\frac{x}{\ln I_0/I}=\frac{0.1}{\ln\frac{100}{37}}=0.10\,(m)$$

（2）由上题知：

$$\overline{\lambda}=\frac{4KT}{\pi d^2p}\text{得：}\quad \frac{\overline{\lambda}_1}{\overline{\lambda}_2}=\frac{p_2}{p_1}$$

$$\therefore \quad \overline{\lambda}_2=\frac{p_1}{p_2}\overline{\lambda}_1=0.20\,(m)$$

$$I_2=I_0e^{-x/\overline{\lambda}_2}=61\,(\mu A)$$

4-14 今测得氮气在0℃时的粘滞系数为$16.6\times10^{-6}\,N\cdot S\cdot m^{-2}$试计算氮分子的有效直径，已知氮的分子量为28。

解： 由《热学》（4·18）式知：

$$\eta=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4KmT}{\pi}}\cdot\frac{1}{\sigma}=\frac{1}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{4KT\mu}{\pi N_A}}$$

$$\therefore d=\left[\frac{1}{3\pi\eta}\sqrt{\frac{4KT\mu}{\pi N_A}}\right]^{1/2}\text{ 代入数据得：}$$

$$d = 3.1 \times 10^{-10}\ (\mathrm{m})$$

4-15 今测得氮气在0℃时的导热系数为$23.7 \times 10^{-3}\ \mathrm{w \cdot m^{-1}k^{-1}}$，定容摩尔热容量为：20.9 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}}$，试计算氮分子的有效直径

解： 由《热学》（4·19）式 $k = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4KmT}{\pi}} \cdot \frac{C_v}{\sigma}$

$$= \frac{C_v}{3\pi d^2} \cdot \sqrt{\frac{4KmT}{\pi}}$$

$$\therefore d = \left[\frac{C_v}{3\pi k}\sqrt{\frac{4KmT}{\pi}}\right]^{1/2}$$ 代入数字得：

$$d = 7.1 \times 10^{-10}\ (\mathrm{m})$$

4-16 氧气在标准状态下的扩散系数：$1.9 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$求氧分子的平均自由程。

解： $\because \quad D = \frac{1}{3}\overline{v}\,\overline{\lambda} = \frac{1}{3}\overline{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$

$$\therefore \overline{\lambda} = 3D\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}}$$ 代入数据得

$$\overline{\lambda} = 1.3 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}$$

4-17 已知氦气和氩气的原子量分别为4和40，它们在标准状态下的粘滞系数分别为 $\eta_{He} = 18.8 \times 10^{-6}\ \mathrm{N \cdot S \cdot m^{-2}}$ 和 $\eta_{Ar} = 21.0 \times 10^{-6}\ \mathrm{N \cdot S \cdot m^{-2}}$，求：（1）氩分子与氦分子的碰撞截面之比$\sigma_{Ar}/\sigma_{He}$；（2）氩气与氦气的导热系数之比$K_{Ar}/K_{He}$；（3）氩气与氦气的扩散系数之比$D_{Ar}/D_{He}$。

解： 已知$\mu_{He} = 4 \qquad \mu_{Ar} = 40$

（1）根据$\eta = \frac{1}{3\sigma}\sqrt{\frac{4KT\mu}{\pi N_A}}$

$$\therefore \quad \sigma_{Ar}/\sigma_{He} = \frac{\eta_{He}}{\eta_{Ar}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{Ar}}{\mu_{He}}} = \frac{18.8}{21.0}\sqrt{\frac{40}{4}}$$

$$= 2.83$$

（2） $K = \eta C_V = \mu \cdot \frac{C}{\mu}$ 由于氮、氩都是单原子分子，因而摩尔热容量C相同

$$\therefore \quad K_{Ar}/K_{He} = \frac{\eta_{Ar}}{\eta_{He}} \cdot \frac{\mu_{He}}{\mu_{Ar}}$$

$$= \frac{21.0\times10^{-6}}{18.8\times10^{-6}} \cdot \frac{4}{40}$$

$$= 0.112$$

（3） $\because D = \frac{1}{3}\overline{v}\overline{\lambda} = \eta/\rho = \eta \Big/ \frac{P\mu}{RT}$

现P、T都相同，

$$\therefore \quad \frac{D_{Ar}}{D_{He}} = \frac{\eta_{Ar}}{\eta_{He}} \cdot \frac{\mu_{He}}{\mu_{Ar}} = \frac{21.0\times10^{-6}}{18.8\times10^{-6}} \cdot \frac{4}{40}$$

$$= 0.112$$

4-18 一长为2 m，截面积为10^{-4}米^{2}的管子里贮有标准状态下的CO_2气，一半CO_2分子中的C原子是放射性同位素^{14}C，在t = 0 时放射性分子密集在管子左端，其分子数密度沿着管子均匀地减小，到右端减为零。（1）开始时，放射性气体的密度梯度是多大？（2）开始时，每秒有多少个放射性分子通过管子中点的横截面从左侧移往右侧？（3）有多少个从右侧移往左侧？（4）开始时，每秒通过管子截面扩散的放射性气体为多少克？

解：已知管长$l = 2.0\,m$，截面积$S = 10^{-4}\,m^2 = 1\,cm^2$

（1）由题知、开始时左端全部是放射性分子，单位体积内分子数为n，而右端则为零。故放射性气体密度梯度：

$$\frac{d\rho}{dl} = -\frac{\rho}{l} = \frac{-mn}{l}$$

$$\because \quad m = \frac{\mu}{N_A}$$

标准状态下任何气体单位体积的分子数为：

$$n = N_A/22.4$$

$$\therefore \quad \frac{d\rho}{dl} = -\frac{\mu}{22.4 \times l} = -1.03 \times 10^{-6} g/dm^4$$

（2）根据扩散现象的微观解释知，在dt时间内通过中点ds由左移到右的分子数为

$$dN_1 = \frac{1}{6}\overline{v}\left[N_{中} - \frac{1}{m}\left(\frac{d\rho}{dl}\right)_{中} \cdot \overline{\lambda}\right]dsdt$$

参看《热学》（4—1）表，可取$\overline{\lambda} = 4.9 \times 10^{-6}$cm。因为管很细，可假设在开始1秒内$\frac{d\rho}{dl}$近似不变，则在1秒内从左端通过S面移往右端的分子数

$$N_1 = \frac{1}{6}\overline{v}S\left(\frac{n}{2} + \frac{n\overline{\lambda}}{l}\right)$$

$$= \frac{n}{12}S\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\left(1 + \frac{2\overline{\lambda}}{l}\right)$$

代入数据得

$$N_1 = 7.95 \times 10^{22} + 3.33 \times 10^{15}（个）$$

（3）同理可得1秒内从右端通过S面移往左端的放射性分子数：

$$N_2 = \frac{1}{6}\overline{v}s\left(\frac{n}{2} - \frac{n}{l}\overline{\lambda}\right)$$

$$= 7.95 \times 10^{22} - 3.33 \times 10^{15}（个）$$

（ 4 ）每秒通过S面扩散的放射性分子数

$$\Delta N = N_1 - N_2 = 6.66 \times 10^{16} \text{（个）}$$

故每秒通过S面扩散的放射性气体质量

$$\Delta M = \frac{\mu}{N_A} \cdot \Delta N = 5.09 \times 10^{-7} \ (g)$$

4-19 将一圆柱沿轴悬挂在金属丝上，在圆柱体外面套上一个共轴的圆筒，两者之间充以空气。当圆筒以一定的角速度转动时，由于空气的粘滞作用，圆柱体将受到一个力矩G。由悬丝的扭转程度可测定此力矩，从而求出空气的粘滞系数。设圆柱体的半径为R，圆筒的内半径为$R+\delta(\delta \ll R)$，两者的长度均为L，圆筒的角速度为ω，试证明：$G = 2\pi\eta R^3 L\omega/\delta$，$\eta$是待测的粘滞系数。

证明：气体与圆柱相互作用的粘滞力为：

$$f = \eta \cdot \left(\frac{du}{dr}\right)_R \cdot S$$

只考虑平衡时的情况，可以近似地认为圆柱体不动，圆筒的转速为：$v = \omega(R+\delta)$

设紧靠圆筒的那些分子流速与圆筒转动速度相同

$$u(R) = v$$

$$\because \quad \delta \ll R$$

$$\therefore \quad \left(\frac{du}{dr}\right)_R = \frac{\omega(R+\delta)}{\delta} \doteq \frac{\omega R}{\delta}$$

由牛顿粘滞定律知，圆柱体所受粘滞力

$$f = \eta\left(\frac{du}{dr}\right)_R \cdot S = \eta \cdot \frac{\omega R}{\delta} \cdot S$$

圆柱体侧面积

$$S = 2\pi L R$$

$$\therefore \quad G_T = fR = \eta\omega R \cdot R\frac{1}{\delta} \cdot 2\pi R L = 2\pi L \eta\omega R^3/\delta$$

4-20　两个长为100cm，半径分别为10.0cm和10.5cm的共轴圆筒套在一起，其间充满氢气，若氢气的粘滞系数为$\eta = 8.7\times10^{-6}\,NS/m^2$，问外筒的转速多大时才能使不动的内筒受到107dyn的作用力？

解：由上题结果知：

$f = 2\pi L \eta\omega R_1^2/\delta$其中$R_1 = 10.0cm$

$\delta = R_2 - R_1 = 10.5 - 10.0 = 0.5cm$

$L = 100cm$

$\eta = 8.7\times10^{-6}\,N\cdot S/m^2$

$f = 107dyn$　则

$$\omega = \frac{f\delta}{2\pi L \eta R_1^2}$$

代入数据得：$\omega = 9.8$（弧度/秒）

4-21　两个长圆筒共轴套在一起，两筒的长度均为L，内筒和外筒的半径分别为R_1和R_2，内筒和外筒分别保持在恒定的温度T_1和T_2，且$T_1 > T_2$，已知两筒间空气的导热系数为K，试证明：每秒由内筒通过空气传到外筒的热量为：

$$Q = \frac{2\pi K L}{\ln R_2/R_1}(T_1 - T_2)$$

证明：由付里叶定律：

$$dQ = -K\left(\frac{dT}{dr}\right)_{r0} dsdt$$

则在单位时间内通过以r为半径的柱面的热量为：

$$Q = -K\frac{dT}{dr} \cdot S = -K \cdot \frac{dT}{dr} 2\pi r L$$

$$\therefore \quad Q \times \frac{dr}{r} = -2\pi K L dT$$

由于$T_1 > T_2$且T_1、T_2是恒量故由T_1面传到T_2面的热量也是一恒量，故上式两端积分得：

$$Q\int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{r} dr = -2\pi L K \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$Q \cdot \ln \frac{R_2}{R_1} = 2\pi K L (T_1 - T_2)$$

$$\therefore \quad Q = \frac{2\pi K L}{\ln R_2 / R_1} (T_1 - T_2)$$

第五章　热力学第一定律

一、思　考　题

5.1　一定量的气体在体积不变的非静态过程中，外界对它所作的体积功为何？

答： 非静态的元过程中，外界对气体所作的体积功为

$$^{*}dA = -p_e dV$$

式中，p_e为外界施于气体的压强。

本题，气体体积不变，即$dv = 0$，故$dA = 0$。

5·2　有人说：“任何没有体积变化的过程就一定不对外作功”。对吗？

答： 不对。因为热学的研究对象即热力学系统，可以是各种各样的，系统对外作功的形式也可以是各种各样的。一般，准静态过程中系统对外作的元功可表为

$$dA' = \sum_i y_i dy_i$$

当系统在广义力y_i作用下有广义位移dy_i时，就发生了某种类型的作功过程。即使没有体积变化的过程，系统也可能对外作功。如：

当可逆电池极板上电荷改变dq，可逆电池就对外作功$-\varepsilon dq$；当磁介质磁化时磁矩改变dM，磁介质就对外作功$-\mu_0 H dM$……

注：　受铅字限制，第五，六章中暂以dA、dQ表示功及热量的无穷小量，并不全微分（这与dU不同，请读者注意（。

液体的表面张力对外作功时，液体的体积也不发生变化。

5·3 能否说“系统含有热量”？能否说“系统含有功”？

答：热量和功都是在系统状态变化的过程中，外界和系统之间传递的能量，是过程量。对于给定初、终态间的不同过程，热量是不同的，功也是不同的；如果没有过程发生，就没有热量，也没有功。本题中所谓“系统含有热量“（正是“热质”说的错误观点）、“系统含有功”的说法是不对的。显然，如果说“系统在高温状态有较多的热量”或“系统在高压状态有较多的功”，同样是不对的。

5·4 说明焦耳热功当量实验在建立热力学第一定律过程中所起的作用。

答：在热力学第一定律建立之前，量热学已经发展起来。但，热量的本质是什么？当时已有人提出，热是物体中大量微粒无规则运动的集体表现，热量是传递的能量。焦耳则进行了各种实验，精确求得了功和热量互相转化的数量关系，给上述理论提供了科学实验的依据，最终粉碎了“热质说”。焦耳实验还指出，当系统（如水）从确定的初态（如水温T_1)变到确定的终态(如水温T_2)，在各种不同的绝热过程中，测得的机械功或电功的数值都相等，说明系统在确定的状态应具有确定的能量，称为系统的内能。热力学第一定律是包括热量在内的能量转化与守恒定律，焦耳在各种实验中测定的热功当量数值的一致性，给能量转化和守恒定律奠定了不可动摇的基础。当外界对系统作功为A，系统从外界吸热Q，使系统从平衡态1变到平衡态2，系统的内能

从U_1变到U_2，则据能量转化和守恒定律有，

$$U_2 - U_1 = Q + A$$

这便是热力学第一定律的数学表达式。

5·5　有人声称他设计了一个机器，当燃料供给2.5×10^7卡的热量时，这机器对外作30千瓦·小时的功，而有7.5×10^6卡的热量放走。这机器可能吗？

答：不可能。因为热机中进行的是循环过程，$\Delta U=0$，由热力学第一定律，热机对外作的功为

$$A = Q_1 - Q_2$$

本题，$A = 30\times10^3\times3600 = 1.08\times10^8$（J）

$$Q - Q_2 = (2.5\times10^7 - 7.5\times10^6)\times4.184$$
$$= 0.7322\times10^8\ (J)$$

显然，$A > Q_1 - Q_2$，违背热力学第一定律，所以，该机器是不可能的。

5·6　对于由p、V、T状态参量描写的系统，在很小的准静态过程中，热力学第一定律数学表达式为

$$dQ = dU + pdV,$$

其中U是两个独立参量的函数（可取 p、V；T、V；或T、p）

试对液体薄膜系统（状态参量是α、s、T）写出相应的第一定律表达式。

对可逆电池（状态参量是ε、q、T）写出相应的表达式。

解：对于无限小过程，热力学第一定律的数学表达式为：

$$dQ = dU - dA$$

其中，dA是无限小过程中外界对系统作的功。

对于液体薄膜系统，在很小的准静态过程中，$dA=\alpha ds$

其中，α为表面张力系数，ds为该过程中薄膜面积的增量。则相应的第一定律的表达式为

$$dQ=dU-\alpha ds$$

对于可逆电池，在很小的准静态过程中，

$$dA=\varepsilon dq$$

其中，ε为可逆电池的电动势，dq为该过程中可逆电池正极上正电荷的改变量。则相应的第一定律的数学表达式为

$$dQ=dU-\varepsilon dq$$

5·7 接上题，若可逆电池中除有功εdq外还有功$-pdv$，试写出热力学第一定律的数学表达式。

解：本题，外界对系统作的元功为

$$dA=\varepsilon dq-pdv$$

则相应第一定律的数学表达式为

$$dQ=dU-\varepsilon dq+pdv$$

5·8 设某种电离化的气体由彼此排斥的离子组成。当这气体经历一绝热自由膨胀时，气体的温度将如何变化？为什么？

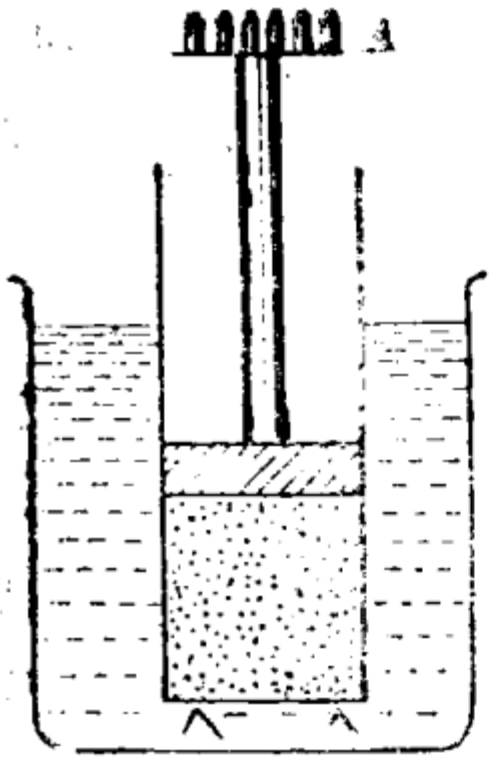
答：气体的温度将升高。因为

绝热自由膨胀过程中，$Q=0$，$A=0$

由热力学第一定律，则$\Delta U=0$，即该气体的内能$U=E_P+E_K=$恒量。

又，气体膨胀，体积V增大，而粒子间相互作用为斥力时，势能E_P随V的增大而减小（参见李椿编“热学”图2—7），则气体的动能E_K必增大。

而动能E_K是温度的单值函数，所以，绝热自由膨胀后，该气体温度升高。



题5·9图

5·9　如图5·9，有一个很大的盛水容器，水温为T，其中放置一个装有压缩气体的气缸。在气缸的活塞连杆上装有平台A，A上置有许多极小的砝码。一个个逐次地将小砝码设移去，问气缸内的气体将经历一个什么过程？设活塞与气缸壁之间无摩擦。

答：如图5·9，由于砝码极小，将它们一个个逐次从平台上移去时；气体将极缓慢地膨胀，每一中间态可近似看成平衡态，且能随时和外界（容器中的水）近似处于热平衡；

又，容器中的水很多，水温不因向气体传热而降低；

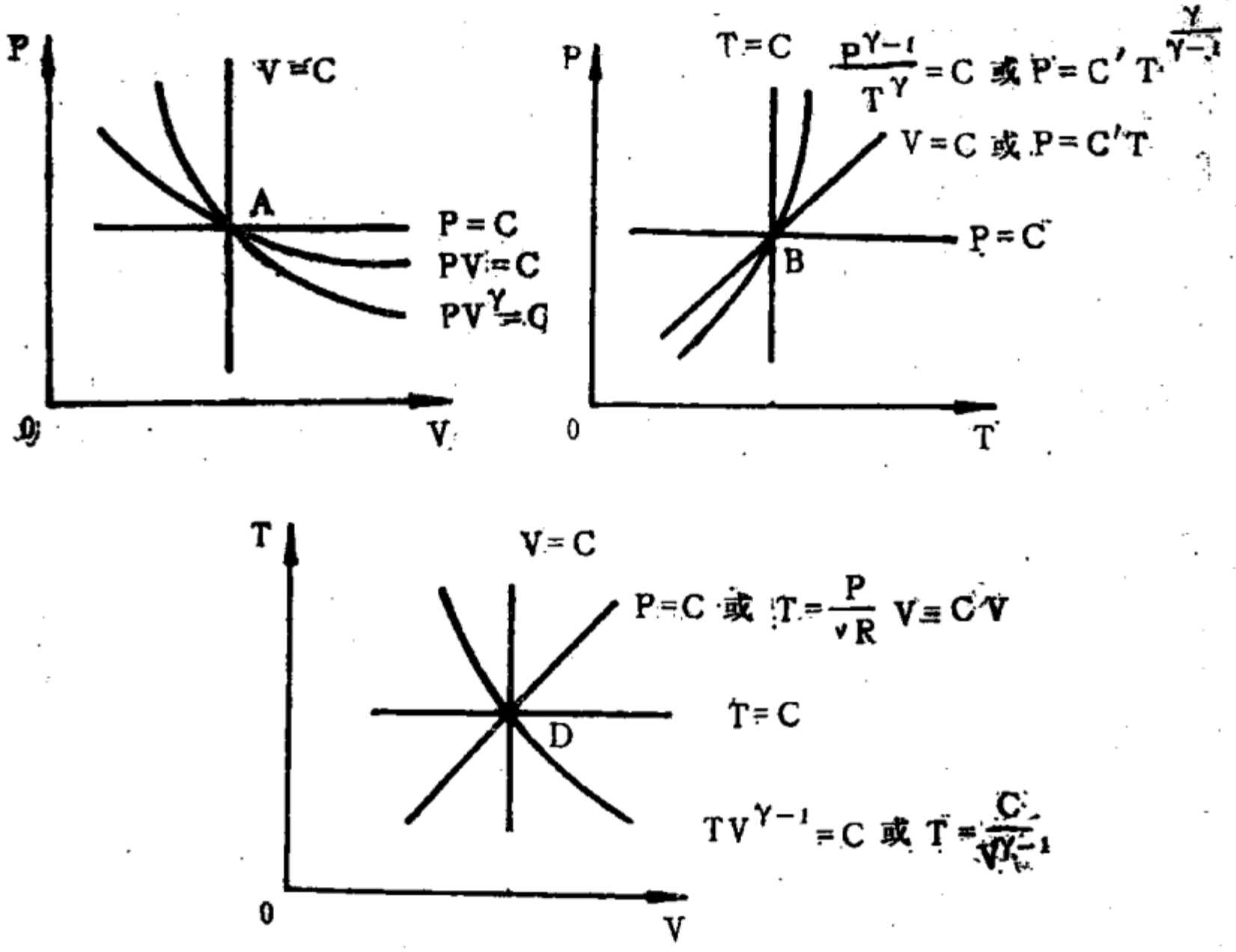
而活塞与缸壁之间无摩擦。

所以，气体经历的过程是温度为T的无摩擦的准静态等温过程。顺便指出，利用下面第六章的知识，我们将得知，此过程是可逆等温过程。

5·10　分别在p—v图，p—T图和T—v图上画出下列过程曲线：（1）等容；（2）等压；（3）等温；（4）绝热。

答：视系统为理想气体，所求各准静态过程曲线如下图：

说明：p—v图中各曲线经同一状态A，只是为了便于比较，另二图亦然，但A、B、D未必是同一状态。又，三图中的等容曲线不一定代表同一等容过程，其它亦然。



题 5 · 10图

5·11　由p、v、T描写的理想气体，在等容、等压、等温和绝热过程中能独立改变的状态参量数目是多少？

答：本题须明确状态方程和过程方程的概念。

状态方程给出一定物质任一平衡态的参量之间的关系。对于理想气体，$pv=\gamma RT$是三个参量p、V、T之间的关系，其中能独立改变的状态参量有两个。如，当选p、v为独立参量，p、v确定之后，T便随之而定，不能再独立变化。

过程方程则给出一定物质在特定过程中任一平衡态的参量之间的关系。对于理想气体，是两个参量之间的关系，其

中能独立改变的状态参量只有一个。这是由于，进行某一特定过程，就等于状态的变化加上一个约束条件，所以独立变量的个数要少一个。如，

等容过程：$V = C$或 $p = \frac{\nu R}{V} T = C'T$，给出了p、T之间的关系，其中独立参量只有一个。

等压过程：$p = C$ 或 $T = \frac{p}{\nu R} V = C'V$，给出了T、V之间的关系，其中独立参量只有一个。

等温过程：$T = C$或$pv = C'$，给出了p、v之间的关系，其中独立参量只有一个。

绝热过程：$pv^{\gamma} = C$给出了p、v之间的关系，其中独立参量只有一个。

5·12　$pv^{\gamma} = C$公式在什么条件下成立？

答：成立条件是：理想气体；无摩擦的准静态绝热过程；$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ = 常数。

5·13　理想气体等温过程的过程方程是什么？试由此证明：在等温过程中理想气体的压缩系数（即等温压缩系数，见§2例题2）等于$\frac{1}{p}$。p是气体的压强。

答：理想气体的等温过程方程是$pv = c$，由此可证，理想气体的等温压缩系数为：

$$K = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C}{p}\right)\right]_T$$

$$= -\frac{1}{v}\left(-\frac{C}{p^2}\right)$$

$$= \frac{C}{ppv} = \frac{C}{pc} = \frac{1}{p}$$

5·14　将上题的结果与弹簧的倔强系数相比，说明气胎中气体好象一个倔强系数可变的弹簧。在开始压缩时，很易使它屈服，以后越来越困难。

答：气胎中气体的压缩过程可视为理想气体的等温压缩过程。由上题结果知，理想气体的等温压缩系数 $k = \frac{1}{p}$，即k与p成反比。开始压缩时，气胎中气体的压强p较小，则k较大，表示气体体积随压强的相对变化率较大，即气体容易被压缩；以后，随压缩继续进行，p越来越大，k越来越小，则压缩越来越困难。这种情况正如倔强系数可变的弹簧，开始压缩时易于使它屈服，以后越来越困难。而从分子运动论的观点可如下解释：压缩愈甚，气体体积愈小（虽气胎表面积不变，但体积变小），单位体积内的气体分子数n愈大，单位时间内与单位面积器壁碰撞的分子数愈多，宏观上就表现为气体的压强愈大，则气体反抗压缩愈甚。

5·15　设在图5·9所示的大容器中盛的是冰水平衡共存的混合物。先用外力迅速向下推动活塞，使气缸内气体的体积减小；然后让活塞停止在末位置，使气缸内气体温度恢复为0℃；最后再设法使活塞缓慢地回到初位置。试分析气体所经历的过程。能在 p—v 图上画出气体经历的过程吗？

答：全过程包括三个分过程。

（1）非静态压缩过程。由于压缩迅速，气体在未达新的平衡之前又继续了下一步的变化，所以每一中间状态都不是平衡态，过程是非静态的。此过程进行很快，过程中，缸内气体与缸外冰水混合物的热交换甚微（过程可近似视为绝

热），外力对气体作功使气体内能增加。此过程初态是0℃的平衡态，末态是非平衡态。若视处于非平衡态的气体由许多小部分组成，每一小部分各自处于某一温度的局域平衡态，则末态气体的平均温度（对各小部分的温度求平均）比初态的0℃升高一个宏观有限值。

（2）非静态的等容放热过程。由于缸内外存在有限温差（而不是无限小的温差），所以，气体向外界等容放热过程中，每一中间态都不是平衡态，过程是非静态的。此过程的初态是非平衡态，末态是0℃的平衡态。这是由于缸外的冰水混合物很多，不因吸热而升温，可视为0℃的恒温热源，至使最后缸内外的平衡温度仍为0℃。

（3）无摩擦的准静态等温膨胀过程。这是由于过程进行缓慢，且随时和缸外0℃的恒温热源平衡，气体的每一中间态都视可为0℃的平衡态。

只有系统的平衡态和准静态过程才能用 p—v 图上的点和曲线表示，所以，在 p—v 图上不能画出该气体经历的全过程，但能画出分过程（3）。

5·16　试说明 $\oint d A \neq 0$，$\oint d Q \neq 0$。$\oint$表示在 p—v 上沿任一闭合曲线的积分。

答：循环中外界对系统作的总功 $\oint d A$ 的大小等于p—v图上相应闭合曲线所包围的面积，显然，这面积不等于零（除非互为反向的两个可逆过程组成的可逆循环），故 $\oint d A \neq 0$。

又，对于循环过程，系统的态函数内能的增量 $\Delta U = 0$，由热力学第一定律知：

$$-\oint d A = \oint d Q \neq 0$$

其中，$\oint dQ$表循环过程中系统从外界吸收的热量。

5·17　说明：根据能量转化与守恒定律可以把“第一类永动机不可能造成”的表述改为：“对任何物体不可能有一个循环过程，使得经过这个过程后，外界的影响与不等于零的正的或负的功值相当”（注意，这里所说的外界影响是指功与热量之和，而把热量换算为功值）。

答：所谓“第一类永动机”，是不消耗能量，可以不断对外作功的机器，但根据能量转化与守恒定律，对外作的功必须由能量（燃料放的热或其它动力的功）转化而来，不能无中生有地创造，显然，“第一类水动机”的幻想违背能量转化与守恒定律，是不能实现的。

热机的工作过程对应于工作物质的循环过程。如果将工作物质与外界交换的热量和功都称为外界影响，且规定：外界向工作物质传的热或作的功都为正值（也可规定都为负值），工作物质向外界传的热或作的功都为负值（也可规定都为正值），并将热量换算为功值，则若能造成“第一类永动机”，就意味着：工作物质（即热力学系统，可以是各种物质）经一循环过程后，可以使外界影响不等于零，即可使外界影响与不等于零的正的或负的功值相当。当然，这是不可能的。

所以，根据能量转化与守恒定律，可以把“第一类水动机不可能造成”的表述改为：“对任何物体不可能有一个循环过程，使得经过这个过程后，外界的影响与不等于零的正的或负的功值相当”。

5·18　说明上题说法的数学表达式为 $\oint (dQ + dA) = 0$。并由这式论证存在一态函数（即态函数内能）。

答：上题中，任一物体经一循环过程后的外界影响是指 $\oint(dQ+dA)$，由上题说法，既然外界影响与不等于零的正的或负的功值相当是不可能的，则必 $\oint(dQ+dA)=0$，这就是上题说法的数学表达式。

$\oint(dQ+dA)=0$ 表示，任一热力学系统（即上面说的物体），不论其状态变化经历怎样的过程，只要系统能回到初态，即只要终态和初态相同，则外界向系统传的热和作的功的总和必为零，与过程无关，这表明系统存在一个态函数，我们称之为内能，以U表示，系统在确定的状态具有确定的内能。如果系统经历的不是循环过程，设从状态 I 到状态 II，则系统在两态内能之差为：$U_I-U_{II}=\int_I^{II}(dQ+dA)$

二、习　　题

5-1　0.020kg的氮气温度由17℃升为27℃，若在升温过程中：（1）体积保持不变；（2）压强保持不变；（3）不与外界交换热量，试分别求出气体内能的改变，吸收的热量，外界对气体所作的功，设氮气可看作理想气体，且 $C_v=\frac{3}{2}R$，

解：理想气体内能是温度的单值函数，三过程中气体温度的改变相同，所以内能的改变也相同，为：

$$\Delta U=\frac{M}{\mu}C_v(T_2-T_1)=\frac{M}{\mu}C_v(t_2-t_1)$$

$$= \frac{20}{4} \times \frac{3}{2} \times 8.31(27-17) = 623.25\text{J}$$

热量和功因过程而异，分别求之如下：

（1）等容过程：

V = 常量　　$A = 0$

由热力学第一定律，$Q = \Delta U$

（2）等压过程

$$Q = \frac{M}{\mu} C_P(T_2 - T_1) = 1038.75\text{J}$$

由热力学第一定律，

$$A = \Delta U - Q = 623.25 - 1038.75\text{J} = -415.5\text{J}$$

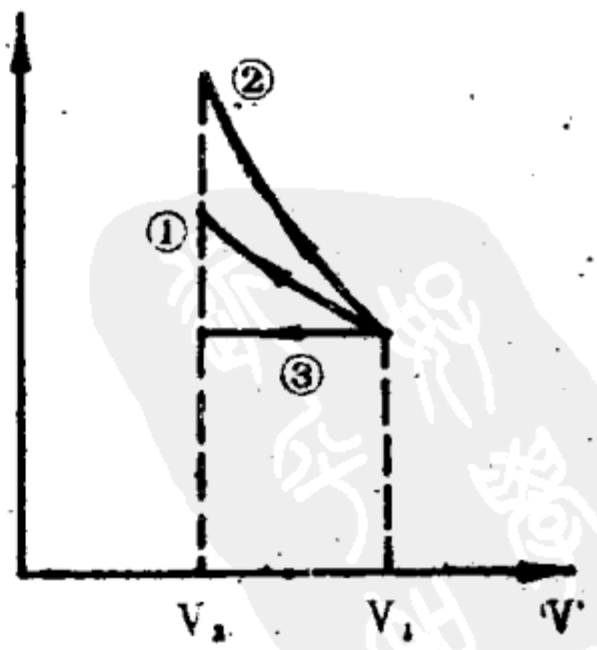
负号表示气体对外作功，

（3）绝热过程

$Q = 0$

由热力学第一定律 $A = \Delta U$

5-2　分别通过下列过程把标准状态下的0.014kg氮气压缩为原体积的一半：（1）等温过程；（2）绝热过程；（3）等压过程，试分别求出在这些过程中气体内能的改变，传递的热量和外界对气体所作的功，设氮气可看作理想气体，且 $C_V = \frac{5}{2}R$，



题5—2图

解：把上述三过程分别表示在 P—V 图上，

（1）等温过程

理想气体内能是温度的单值函

数，过程中温度不变，故

$$\Delta U = 0$$

$$A = -\nu R T_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} R T_1 \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$= \frac{14}{28} \times 8.31 \times 273 \times \ln 2 = 786\,J$$

由热一、$Q = -A = -786\,J$

负号表示系统向外界放热

（2）绝热过程

$$Q = 0$$

由 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$　　或 $T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

得 $\Delta U = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$

$$= \frac{M}{\mu} C_V T_1 [(\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1} - 1]$$

$$= \frac{14}{28} \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273 [2^{1.4-1}]$$

$$= 906\,J$$

由热力学第一定律 $A = \Delta U$

另外，也可由 $A = \frac{1}{\gamma-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$

及　$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$

先求得A

（3）等压过程，有

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$　　或　$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{2} T_1$

而　$C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$

所以 $Q=\frac{M}{\mu}C_P(T_2-T_1)=-\frac{M}{\mu}C_P\times\frac{1}{2}T_1$

$=-\frac{14}{28}\times\frac{7}{2}\times8.31\times\frac{1}{2}\times273$

$=-1985J$

$\Delta U=\frac{M}{\mu}C_V(T_2-T_1)$

$=-\frac{M}{\mu}C_V\times\frac{1}{2}T_1$

$=-\frac{14}{28}\times\frac{5}{2}\times8.31\times\frac{1}{2}\times273$

$=-1418J$

由热力学第一定律，

$A=\Delta U-Q=-1418-(-1985)=567J$

A也可由 $A=-p_1(V_2-V_1)$ 求之

另外，由计算结果可见，等压压缩过程，外界作功，系统放热，内能减小，数量关系为，系统放的热等于其内能的减少和外界作的功。

5-3 在标准状态下的0.016kg的氧气，分别经过下列过程从外界吸收了80cal的热量。（1）若为等温过程，求终态体积。（2）若为等容过程，求终态压强。（3）若为等压过程，求气体内能的变化。设氧气可看作理想气体，且 $C_V=\frac{5}{2}R$

解：（1）等温过程

$$V_1=\frac{M}{\mu}\times22.4\times10^{-3}=1.12\times10^{-2}m^3$$

$Q=-A=\frac{M}{\mu}RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$ 则

$$\ln\frac{V_2}{V_1}=\frac{Q}{\frac{M}{\mu}RT_1}=\frac{80}{\frac{16}{32}\times 2\times 273}=0.293$$

故

$$V_2=V_1e^{0.293}==1.5\times10^{-2}m^3$$

（2）等容过程

$$\because\ \frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2}\qquad \frac{T_2}{T_1}=\frac{p_2}{p_1}$$

$$p_1=1.013\times10^5p_a$$

$$Q=\frac{M}{\mu}C_V(T_2-T_1)$$

$$=\frac{M}{\mu}C_VT_1\left(\frac{T_2}{T_1}-1\right)$$

$$=\frac{M}{\mu}C_VT_1\left(\frac{p_2}{p_1}-1\right)$$

$$\therefore\ p_2=\left(\frac{Q}{\frac{M}{\mu}C_VT_1}+1\right)\cdot p_1$$

$$=\left(\frac{80}{\frac{16}{32}\times\frac{5}{2}\times 2\times 273}+1\right)p_1$$

$$=1.12p_1=1.13\times10^5p_a$$

（3）等压过程

$$\because\ Q=\frac{M}{\mu}C_P(T_2-T_1)$$

$$\therefore\ \Delta U=\frac{M}{\mu}C_V(T_2-T_1)$$

$$=\frac{M}{\mu}C_V\cdot\frac{Q}{\frac{M}{\mu}C_P}$$

$$= \frac{C_V}{C_P} Q = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{7}{2}R} = \frac{5}{7} \times 80 \times 4.18 = 239J$$

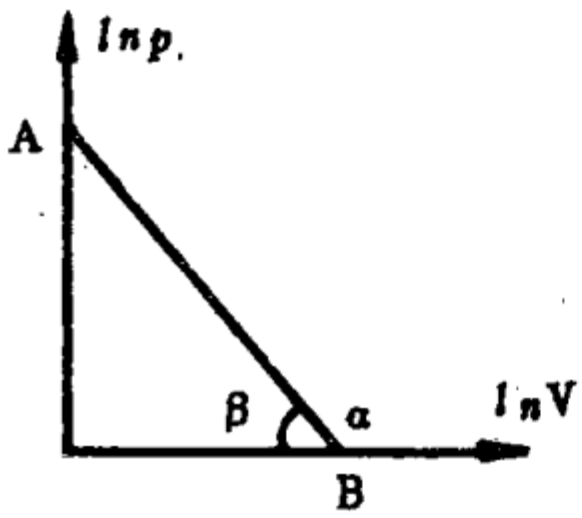
5-4　为确定多方过程方程$pV^n = C$中的指数n，通常取lnp为纵坐标，lnV为横坐标作图。试讨论在这种图中多方过程曲线的形状，并说明如何确定n。

解：将$pV^n = C$两边取对数

$$\ln p + n \ln V = \ln C$$

或

$$\ln p = -n \ln V + \ln C$$



题5—4图

比较　　$y = kx + b$

知　　在本题图中多方过程曲线的形状为一直线，如图所示。

∵　直线的斜率为$-n$

∴　可由直线的斜率求n。

$$-n = tg\alpha = tg(\pi - \beta) = -tg\beta$$

或　　$$n = tg\beta = \frac{A}{B}$$

即n可由两截距之比求出。

5-5　室温下一定量理想气体氧的体积为2.3l，压强为1.0atm。经过一多方过程后体积变为4.1l，压强为0.5atm。试求：（1）多方指数n；（2）内能的变化；（3）吸收的热量；（4）氧膨胀时对外界所作的功。设氧的$C_V = \frac{5}{2}R$。

解：（1）$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$　　或$(\frac{V_2}{V_1})^n = \frac{p_1}{p_2}$

取对数得

$$n=\frac{\ln\frac{p_1}{p_2}}{\ln\frac{V_2}{V_1}}=\frac{\ln\frac{1.0}{0.5}}{\ln\frac{4.1}{2.3}}=1.2$$

$$(2)\ \Delta U=\frac{M}{\mu}C_V(T_2-T_1)$$

$$=\frac{M}{\mu}\ \frac{5}{2}(T_2-T_1)$$

$$=\frac{5}{2}(p_2V_2-p_1V_1)=-63J$$

内能减少。

$$(3)\ Q=\frac{M}{\mu}C(T_2-T_1)$$

$$=\frac{M}{\mu}C_V\frac{n-\gamma}{n-1}(T_2-T_1)$$

$$=\frac{M}{\mu}\ \frac{5}{2}R\frac{n-\gamma}{n-1}(T_2-T_1)$$

$$=\frac{5}{2}\cdot\frac{n-\gamma}{n-1}(p_2V_2-P_1V_1)=63J$$

（4）由热力学第一定律

$$-A=Q-\Delta U=63-(-63)=126J$$

也可由$A=\frac{1}{n-1}(p_2V_2-p_1V_1)$求$-A$

5-6 一摩尔理想气体氮，原来的体积为8.01，温度为27℃，设经过准静态绝热过程体积被压缩为1.01，求在压缩过程中，外界对系统所作的功。设氮气的$C_V=\frac{3}{2}R$。

解： $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$

由热力学第一定律

$$A=\Delta U=C_V(T_2-T_1)=C_VT_1\left(\frac{T_2}{T_1}-1\right)$$

$$=C_VT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]$$

$$=\frac{3}{2}\times 8.31\times(273+27)\left[\left(\frac{8.0}{1.0}\right)^{\frac{5}{3}-1}-1\right]$$

$$=3688\text{J}$$

5-7 在标准状态下的0.016kg氧气，经过一绝热过程对外作功80J。求终态压强、体积和温度。设氧气为理想气体，且 $C_V=\frac{5}{2}R$，$\gamma=1.4$

解：绝热 $Q=0$ 由热力学第一定律

$$-A=-\Delta U=\frac{M}{\mu}(T_1-T_2)$$

$$\therefore\quad T_2=T_1-\frac{-A}{\frac{M}{\mu}C_V}=265\text{K}$$

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

$$\therefore\quad V_2=V_1\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$=\frac{16}{32}\times 22.4\times 10^{-3}\left(\frac{273}{265}\right)^{\frac{1}{1.4-1}}$$

$$=12.3\times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$P_2V_2=\frac{M}{\mu}RT_2$$

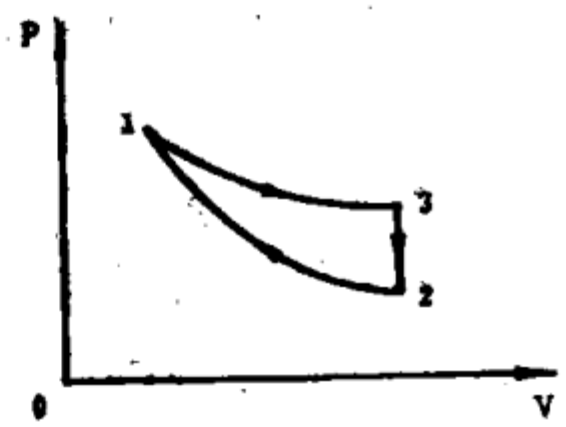
$$\therefore \quad p_2 = \frac{M}{\mu} R \frac{T_2}{V_2} = \frac{16}{32} \times 8.31 \times \frac{265}{12.3 \times 10^{-3}}$$

$$= 9 \times 10^4 \text{Pa}$$

5-8　0.0080kg 氧气，原来温度为27℃，体积为0.41l，若：

（1）经过绝热膨胀体积增为4.1l；

（2）先经过等温过程再经过等容过程达到与（1）同样的终态。



题5—8图

试分别计算在以上两种过程中外界对气体所作的功。设氧气可看作理想气体，且 $C_V = \frac{5}{2} R$。

解：如图，将两种过程在p—V图上表示。

（1）绝热过程

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$A = \Delta U = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{M}{\mu} C_V T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$$

$$= \frac{M}{\mu} C_V T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = -938\text{J}$$

负号表示系统对外界作功

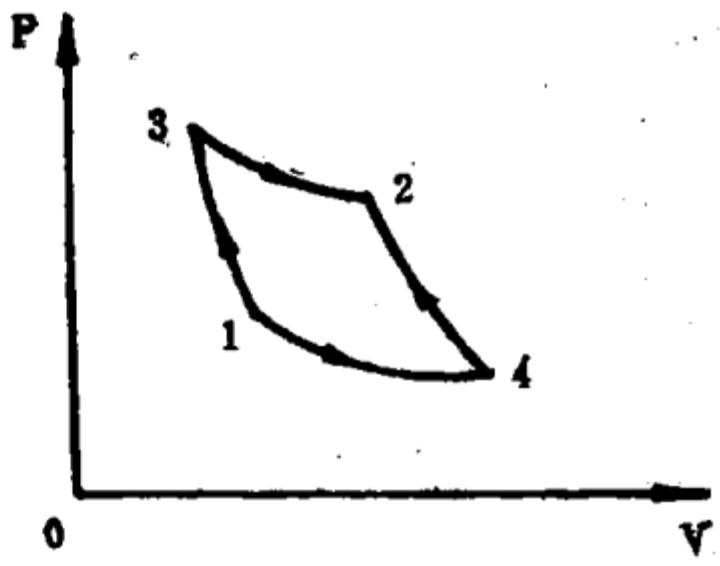
（2）∵等容过程外界对气体不作功

$$\therefore \quad A = A_T = -\frac{M}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -\frac{8}{32} \times 8.31 \times (273+27) \ln \frac{4.1}{0.41} = -1435\text{J}$$

5.9　在标准状态下，一摩尔单原子理想气体先经过一绝热过程，再经过一等温过程，最后压强和体积均为原来的两倍，求整个过程中系统吸收的热量。若先经过等温过程再经过绝热过程而达到同样的状态，则结果是否相同？

解：（1）先绝热压缩再等温膨胀，从态1到态2



题5—9图

如图，对态2

$$p_2V_2 = 2p_1 \cdot 2V_1 = RT_2$$

$$\therefore \quad T_2 = \frac{4p_1V_1}{R} = 4T_1$$

$$\because \quad T_1V_1^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1}$$

$$T_3 = T_2 \quad V_2 = 2V_1$$

$$\therefore \quad \frac{V_2}{V_3} = \frac{2V_1}{\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_1} = 2\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 16$$

又，仅等温过程吸热

$$\therefore \quad Q = RT_2 \ln\frac{V_2}{V_3}$$

$$= 4RT_1 \ln 16 = 4 \times 8.31 \times 273 \times \ln 16$$

$$= 2.52 \times 10^4 \text{J}$$

（2）先等温膨胀再绝热压缩，气体从态1到态2，如图

由（1）知　$T_2 = 4T_1$

又　$T_4V_4^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$　$T_4 = T_1$　$V_2 = 2V_1$

$$\therefore \quad \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_2\left(\frac{T_2}{T_4}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{V_1}$$

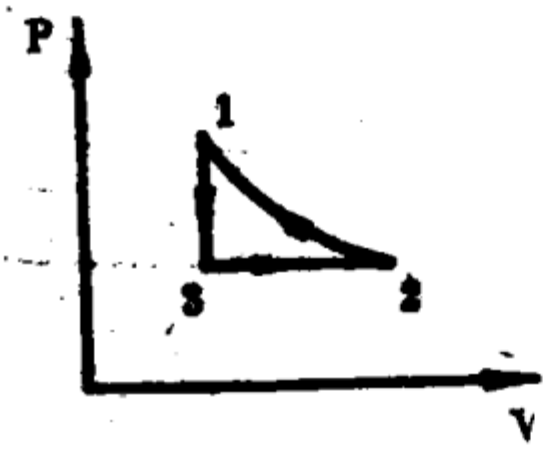
$$= \frac{2V_1\left(\frac{4T_1}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{V_1} = 16$$

仅等温过程态 1 到态 4 吸热，

$$\therefore \quad Q = RT_1 \ln\frac{V_4}{V_1} = 8.31 \times 273 \ln 16$$

$$= 6.3 \times 10^3 \text{J}$$

可见，结果与（ 1 ）中不同，说明热量是过程量。



题 5—10图

5-10　一定量的氧气在标准状态下体积为 10.01，求下列过程中气体所吸收的热量：

（ 1 ）等温膨胀到20.01；

（ 2 ）先等容冷却再等压膨胀到（ 1 ）所达到的终态。设氧气可看作理想气体，且 $C_V = \frac{5}{2}R$。

解：（ 1 ）等温膨胀

$$Q = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= 1.013 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3} \ln\frac{20}{10}$$

$$= 702\text{J}$$

（ 2 ）先等容冷却再等压膨胀

$$\because \quad P_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\therefore \quad p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_1}{2}$$

对 1 — 3 — 2 全过程：

$T_1 = T_2$　$U = U(T)$　则$\Delta U = 0$

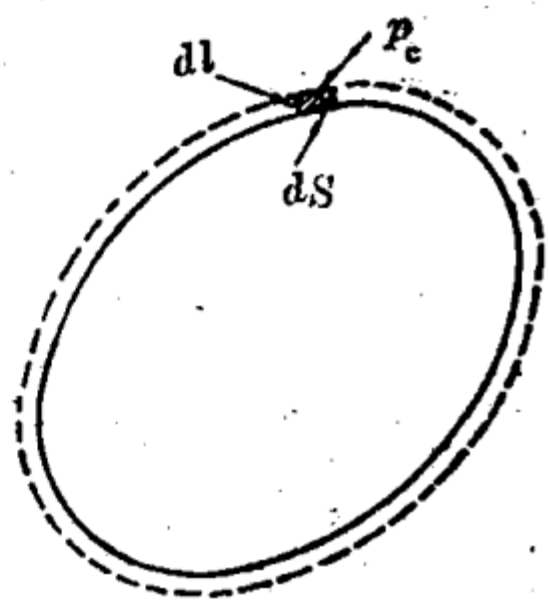
由热力学第一定律

$$Q = -A = p_2(V_2 - V_3) = \frac{1}{2}p_1(V_2 - V_1)$$

$$= \frac{1}{2} \times 1.013 \times 10^5 (20.0 - 10.0) \times 10^{-3}$$

$$= 507\,J$$

5-11　图 5 —11中的实线表示一任意形状系统的界面。设当系统的界面由实线膨胀到虚线的微元过程中，系统总体积增加 d V，而在这过程界面上各均受到与界面垂直的外界均匀压强 p_e。试证明：外界对系统所作体积功为 $-p_e dV$；若过程为准静态的，则此功又可表示为 $-pdV$，其中p表示系统内部均匀压强。



题 5 —11图

证：如图，当系统的界面由实线膨胀到虚线的微元过程中，所取面元dS 移动距离 dl，移动方向与p_e相反，所以此微元过程中外界压强 p_e对面元ds 作的功为

$$-p_e ds dl$$

由于p_e在界面上各处均匀，且在微元过程 中 可 视为不变，则外界对整个系统所作的体积功为

$$dA = \oint -p_e ds dl = -p_e dV$$

对于无摩擦的准静态过程$p = p_e$

故此功又可表为　$dA = -pdV$

其中p表示系统内部均匀压强。

*5-12 证明：当γ为常数时，若理想气体在某一过程中的热容量也是常数，则这个过程一定是多方过程。

证：由热力学第一定律

$$dU = dQ + dA \qquad (1)$$

设该过程气体的摩尔热容量为C，对理想气体的准静态过程，（1）式为

$$\nu C_V dT = \nu C dT - p dV$$

或 $$\nu dT (C_V - C) + p dV = 0 \qquad (2)$$

将$pV = \nu RT$微分

$$p dV + V dp = \nu R dT$$

或 $$\nu dT = \frac{1}{R}(p dV + V dp) \qquad (3)$$

代（3）入（2）得

$$\frac{1}{R}(p dV + V dp)(C_V - C) + p dV = 0$$

利用$C_P = C_V + R$，上式可整理为

$$\frac{dp}{p} + \frac{C_P - C}{C_V - C}\frac{dV}{V} = 0$$

令 $n = \frac{C_P - C}{C_V - C}$，上式为

$$\frac{dp}{p} + n\frac{dV}{V} = 0 \qquad (4)$$

∵已知γ、R为常数

由 $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ 及$C_P - C_V = R$

∴ C_P、C_V皆为常数

又，已知C为常数

$$\therefore \quad n=\frac{C_P-C}{C_V-C}=\text{常数}$$

故，（4）式积分为

$$pV^n=\text{常数}$$

正是多方过程方程，说明该过程是多方过程。

5-13 某气体服从状态方程$p=(V-b)=RT$，内能为：$u=C_VT+u_0$

C_V、u_0为常数。试证明，在准静态绝热过程中，这气体满足方程：

$$p(v-b)^\gamma=\text{常数}$$

其中$\gamma=C_P/C_V$。

证：由热力学第一定律，

$$du=dQ+dA \qquad (1)$$

由 $u=C_VT+u_0$，　　$du=C_VdT$

对准静态绝热过程　　$dQ=0$　　$dA=-pdV$

则（1）式为

$$C_VdT+pdv=0 \qquad (2)$$

将$p(v-b)=RT$微分

$pdv+(v-b)dp=RdT$代入（2）式得：

$$\frac{C_V}{R}[pdv+(v-b)dp)]+pdv=0$$

或 $$\frac{dp}{p}+\frac{C_V+R}{C_V}\ \frac{dv}{v+b}=0 \qquad (3)$$

又，该气体有

$$C_P=\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P=\left(\frac{du+pdv}{d_T}\right)_P$$

$$= \left[\frac{d(C_V T + u_0 + p d\left(\frac{RT}{p} + b\right)}{dT}\right]_P$$

$$= C_V + R$$

已知C_V为常数，则C_P为常数。

令$\gamma = C_P / C_V$　　则γ为常数

代入（3）式$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dv}{v-b} = 0$

积分得　$p(v-b)^{\gamma}$ = 常数

5-14　在24℃时水蒸气的饱和气压为0.029824bar。若已知在这条件下水蒸气的焓是 2545.0KJ·kg^{-1}，水 的焓是100.59KJ·kg^{-1}，求在这条件下水蒸气的凝结热。

解：在水蒸气凝结为水的等温等压过程中，系统吸收的热量等于其焓的增加，为

$$Q_P = H_{水} - H_{气} = 100.59 - 2545.0$$

$$= -2444.41 KJ \cdot kg^{-1}$$

即该条件下水蒸气的凝结热，负号表示水蒸气凝结时放热。

5-15　分析实验数据表明，在 1atm 下，从300K到1200K范围内，铜的定压摩尔热容量C_P可表示为

$$C_P = a + bT$$

其中$a = 2.3 \times 10^4$，$b = 5.92$，C_P的单位是〔J·mol^{-1} K^{-1}〕。试由此计算在1atm下，当温度从300K增到1200K时铜的焓的改变。

解：铜在升温过程中压强不变，吸收的热量等于其焓的增加，所以

$$H_2 - H_1 = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

$$= 2.3 \times 10^4 (1200 - 300) + \frac{1}{2} \times 5.92 (1200^2 - 300^2) = 2.47 \times 10^7 \quad J \cdot m01^{-1}$$

5-16 设一摩尔固体的物态方程可写作

$$v = v_0 + aT + bp$$

内能可表示为$u = CT - apT$

其中a、b、c和v_0均是常数。试求：

（1）摩尔焓的表达式；

（2）摩尔热容量C_P和C_v

解：（1）$h = u + pv = (C_T - apT) + p(v_0 + aT + bp) = C_T + pv_0 + bp^2$

（2） $C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C$

利用 $C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$先将u表示为T，v的函数

$$u = CT - aT\frac{1}{b}(v - v_0 - aT)$$

$$\therefore \quad C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

$$= C - \frac{a}{b}\left[(v - v_0 - aT) - aT\right]$$

$$= C - \frac{a}{b}\left[bp - aT\right]$$

$$= C + \frac{a^2}{b} T - a p$$

注意：这道题目出的有毛病，因为由热力学关系可证

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

但由本题所给条件

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = - a T$$

而 $$- T\left(\frac{\partial v}{\partial_T}\right)_P - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = - a T - b p$$

显然不满足（*）式，即本题条件违背热力学基本关系。

5-17 若把氮气、氢气和氨气都看作理想气体($p \to 0$)，由气体热力学性质表[9]可查到它们在298K的焓值分别为8669J·m01^{-1}，8468J·m0I^{-1}和－29154J·m01^{-1}。试求在定压下氨的合成热。氨的合成反应为

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \longrightarrow NH_3$$

解：系统在定压下吸收的热量等于其焓的增加，为

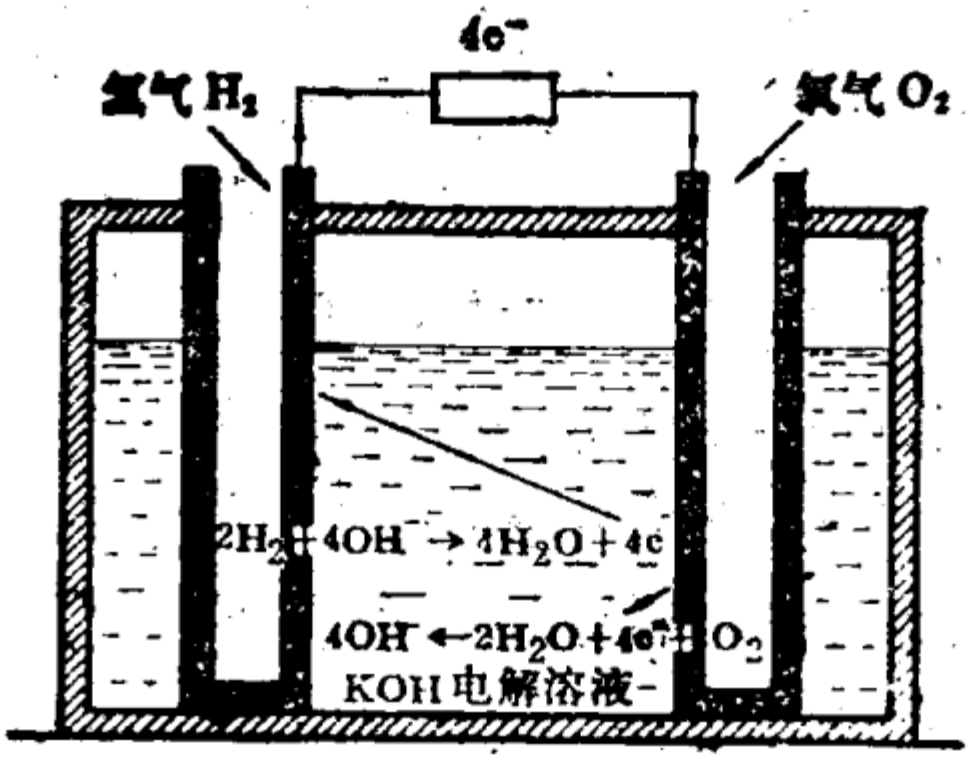
$$Q_P = h_{氨} - \left(\frac{1}{2} h_{氮} + \frac{3}{2} h_{氢}\right)$$

$$= -29154 - \left(\frac{1}{2} \times 8669 + \frac{3}{2} \times 8468\right)$$

$$= -46190.5 J \cdot m01^{-1}$$

即氨的合成热。负号表示此合成反应是放热的。

5-18 燃料电池是把化学能直接转化为电能的装置。图5—18所示是燃料电池一例。把氢气和氧气连续通入多孔Ni电极，Ni电极是浸在KOH电解溶液中的（电极的孔径很小，可使电解液因毛细现象而渗入，但氢和氧气都透不



题 5—18图

过）。负极上的化学反应是，氢与电解液中的氢氧根离子结合，生成离子和水：

$$2H_2+4OH^- \longrightarrow 4H_2O+4e^-$$

电子通过电极跑到外电路去。正极上的化学反应是，氧与电解液中的水、电子结合为氢氧离子：

$$4OH^- \longleftarrow O_2+4e^-+2H_2O$$

这燃料电池反应的总效果是：

$$H_2(气)+\frac{1}{2}O_2(气) \longrightarrow H_2O(液)$$

若一燃料电池工作于298K定压下，在反应前后焓的改变为

$$\Delta H=-285.8KJ\cdot mol^{-1},$$

两极电压为1.229v。试求这燃料电池的效率。

解：定压下，1摩尔氢和半摩尔氧化合生成1摩尔水时吸收的热量为

$$Q=\Delta H=-285.8kJ\cdot mol^{-1}$$

负号表示实际放出的热量为 $Q'=285.8KJ\cdot mol^{-1}$

每产生1个水分子就有两个电子自阴极跑到阳极，因而生成1摩尔的水就有$2\times6.02\times10^{23}$个电子自阴极跑到阳极。每个电子的电量为1.60×10^{-19}库仑，故总电量为

$$q = 2\times1.60\times10^{-19}\times6.02\times10^{23}\text{库仑}$$

已知两极间电压为1.229v，故所作电功为

$$A = 1.229\times 2\times1.60\times10^{-19}\times6.02\times10^{23}\text{焦耳}$$

则，这燃料电池的效率为

$$\eta = \frac{A}{Q'} = 83\%$$

5-19 大气温度随高度Z降低的主要原因是，低处与高处各层间不断发生空气交换。由于空气的导热性能不好，所以空气在升高时的膨胀（及下降时的压缩）可认为是绝热过程。若假设过程是准静态的，并注意到大气达到稳定机械平衡时压强差与高度差的关系，证明空气的温度梯度为

$$\frac{dT}{dZ} = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}\rho g$$

其中p为空气压强，ρ、T分别为紧度与温度，γ是空气的C_p/C_v。

证：所谓“大气达稳定机械平衡”，指重力场中的气体分子在热运动和重力两种互相对立的作用下的平衡，平衡时分子数密度随高度减小的规律可由玻尔兹曼分布律给出，结合$p = nkT$可得大气压强差与高度差的关系（等温气压公式）：

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT}Z}$$

微分得，$d_P = p_0 e^{-\frac{\mu g}{R T} Z}\left(-\frac{\mu g}{R T}\right) d Z$

$$= -p\frac{\mu g}{R T} d Z$$

从 $p V = \frac{M}{\mu} R T$ 有 $\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{R T}$代入上式得

$$d p = -\rho g d Z \qquad (1)$$

认为一定量的空气上升时经历的过程，是理想气体的准静态绝热膨胀，有

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C$$

取对数，再微分，有

$$(\gamma-1)\frac{d p}{p} - \gamma \frac{d T}{T} = 0$$

或 $d T = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T}{p} d p$

将（1）代入此式得：

$$\frac{d T}{d Z} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T}{p} \rho g$$

即空气的温度梯度。

5-20 利用大气压随高度变化的微分公式

$$d p = -p\frac{\mu g}{R T} d Z$$

证明：

$$h = \frac{C_P T_0}{\mu g}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

其中 T_0和p_0为地面的温度和压强，p是高度h处的压强。假

设上升空气的膨胀是准静态绝热过程。

证：将dp表达式中的变量T用绝热方程换掉后积分即得证明，具体作法如下：

取一定量空气在地面和高度Z处两状态，由绝热方程

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}}=\frac{p_0^{\gamma-1}}{T_0^{\gamma}}$$

得 $$T=T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

代入dp的表达式中，得

$$dp=-p\frac{\mu g}{RT}dZ$$

$$=-p\frac{\mu g}{RT_0}\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}dZ$$

或 $$p^{-\frac{1}{\gamma}}dp=-\frac{\mu g}{RT_0}p_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}dZ$$

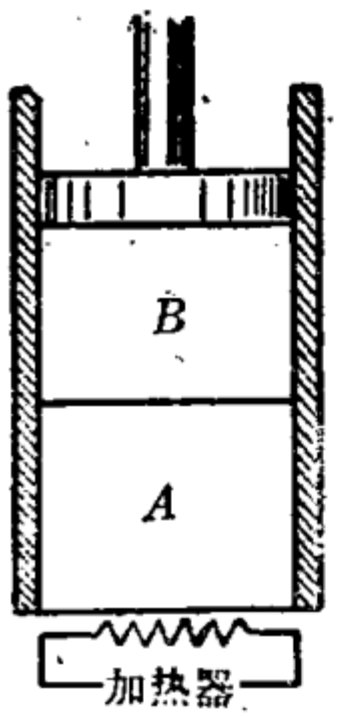
积分 $$\int_{p_0}^{p}p^{-\frac{1}{\gamma}}dp=-\frac{\mu g}{RT_0}p_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\int_0^h dZ$$

整理 $$h=\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{RT_0}{\mu g}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

而 $$\frac{\gamma}{\gamma-\gamma}=\frac{C_P}{C_V(\gamma-1)}=\frac{C_P}{C_P-C_V}=\frac{C_P}{R}$$

所以 $$h=\frac{C_PT_0}{\mu g}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

5-21　图5—21有一除底部外都是绝热的气筒，被一位置固定的导热板隔成相等的两部分A和B，其中各盛有一摩尔的理想气体氮。今将80cal的热量缓慢地由底部供给气体，设活塞上的压强始终保持为1.00atm，求A部和B部温度的改变以及各吸收的热量（导热板的热容量可以忽略）。



题5—21图

若将位置固定的导热板换成可以自由滑动的绝热隔板，重复上述讨论。

解：（1）导热隔板位置固定

经底部向气体缓慢传热时，A部气体进行的是准静态等容过程，B部进行的是准静态等压过程。由于隔板导热，A、B两部气体温度始终相等，因而

$$\Delta T_A = \Delta T_B = \Delta T$$

$$Q = C_P \Delta T + C_V \Delta T$$

$$\therefore \quad \Delta T = \frac{Q}{C_P + C_V}$$

$$= \frac{Q}{\frac{7}{2}R + \frac{5}{2}R} = \frac{80}{\frac{7}{2} \times 2 + \frac{5}{2} \times 2}$$

$$= 6.7\text{K}$$

$$Q_A = C_V \Delta T = \frac{5}{2} R \Delta T = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 6.7$$

$$= 139.2\text{J}$$

$$Q_B = Q - Q_A = 80 \times 4.18 - 139.2 = 195.2\text{J}$$

（2）绝热隔板可自由滑动

B部在1大气压下整体向上滑动，体积保持不变且绝

热，所以温度始终不变。

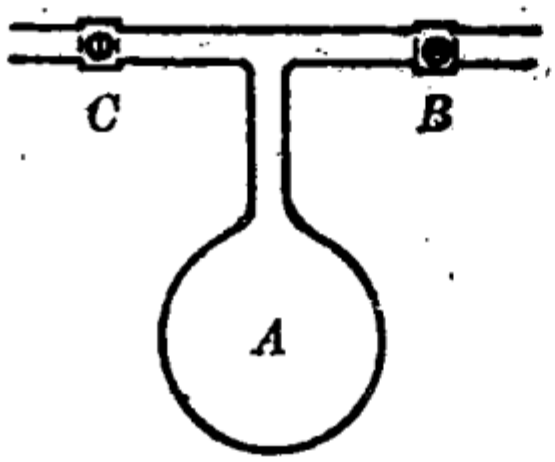
A部气体在1大气压下吸热膨胀

$$Q_A = Q = 80 \times 4.18 = 334.4\text{J}$$

$$\Delta T_A = \frac{Q_A}{C_P} = \frac{80}{\frac{7}{2} \times 2} = 11.4\text{K}$$

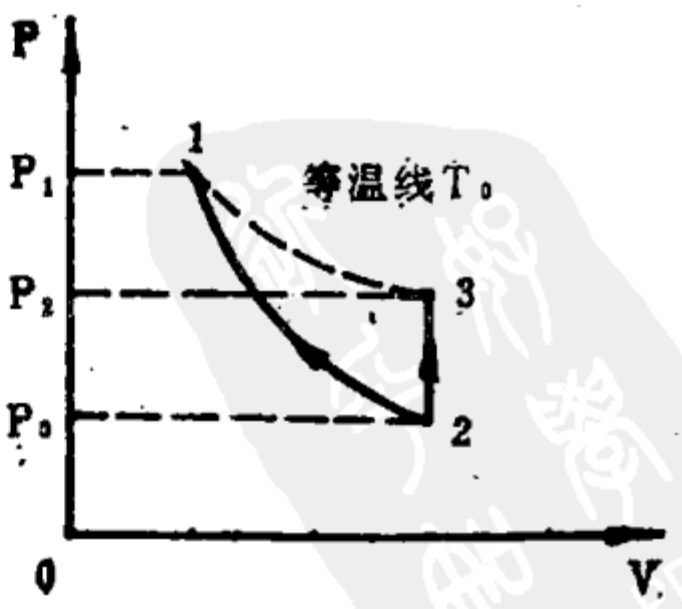
（若取1cal = 4.18J，R = 8.31

则 $$\Delta T_A = \frac{Q_A}{C_P} = \frac{334.4}{\frac{7}{2} \times 8.31} = 11.5\text{K}$$ ）



题5—22图

5-22 图5—22所示是一种测定$\gamma = C_P/C_V$的装置。经活塞B将气体压入容器A中，使压强略高于大气压（设为P_1）。然后迅速开启再关闭活塞C，此时气体绝热膨胀到大气压强P_0。经过一段时间，容器中气体的温度又恢复到与室温相同，压强变为P_2，假设开启C后关闭C前气体经历的是准静态绝热过程，试定出求γ的表达式。



题5—22图

解：由于P_1略大于P_0，当开启C后，将有一部分气体冲出容器A，把仍留在A中的气体作为研究对象，则从开启C后到关闭C前，系统经历准静态绝热膨胀过程，由状态1（P_1，T_0）到状态2（P_0，T_2）；从关闭

C到留在A中的气体恢复室温，系统经历准静态等容吸热过程，由状态2（P_0、T_2）到状态3（P_2、T_0）。两过程可表示如图

绝热过程中

$$\frac{P_1^{\gamma-1}}{T_0^{\gamma}}=\frac{P_0^{\gamma-1}}{T_2^{\gamma}}$$

$$\therefore\quad \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma-1}=\left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{-\gamma}$$

等容过程中

$$\frac{T_2}{T_0}=\frac{p_0}{p_2}$$，与上式联立得：

$$\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\gamma-1}=\left(\frac{p_0}{p_2}\right)^{-\gamma}$$

取对数整理得：

$$\gamma=\frac{\ln\frac{p_1}{p_0}}{\ln\frac{p_1}{p_2}}$$

5-23　如图5—23，瓶内盛有气体，一横截面为A的玻玻管通过瓶塞插入瓶内。玻璃管内放有一质量为m的光滑金属小球（象一个活塞）。设小球在平衡位置时，气体的体积为V，压强为$p=p_0+\frac{mg}{A}$（p_0为大气压强）现将小球稍向下移，然后放手，则小球将以周期T在平衡位置附近作简谐振动。假定在小球上下振动的过程中，瓶内气体进行的过程可看作



题5—23图

准静态绝热过程，试证明：

（1）使小球进行简谐振动的准弹性力为

$$F = -\frac{\gamma p A^2}{V} y$$

这里$\gamma = C_P/C_V$，y为位移。

（2）小球进行简谐振动周期为

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}}$$

（3）由此说明如何利用这现象测定γ

证：（1）取y坐标原点在小球平衡位置处，向下为正。小球所受的大气压力和重力始终为$p_0 A + mg$，方向向下。

在平衡位置处，小球所受合力为零，有

$$p_0 A + mg = pA \qquad (1)$$

其中 pA为小球在平衡位置时，瓶内气体施于小球的向上的压力。

当小球离开平衡位置向下至y处，瓶内气体将经历一准静态绝热过程，将$pV^\gamma = C$微分得

$$dp = -\frac{\gamma p dV}{V} \qquad (2)$$

设小球在y处时，瓶内气体的压强为p'，体积为V'，则小球从$y = 0$处至y处，瓶内气体体积的改变为$\Delta V = V' - V = -yA$，压强的改变为$\Delta p = p' - p$.考虑到$\Delta V \ll V$，$\Delta p \ll p$，可视

$$\Delta V = -yA \approx dV$$

$$\Delta p = p' - p \approx dp$$

均代入（2）式，有

$$p' - p = \frac{\gamma p y A}{V} \qquad (3)$$

设小球在y处所受合力为F，则由（1）、（3）式得：

$$F = (p_0 A + mg) - p'A = pA - p'A$$
$$= -A(p' - p)$$
$$= -\frac{\gamma p A^2}{V} y \qquad (4)$$

式中，γ、A、p、V均为常量，故$\frac{\gamma p A^2}{V} = K =$常量，则（4）式可写作$F = -ky$，即小球所受合力F与位移y成正比而反向，故F是准弹性力，小球作简谐振动。

（2）由牛顿第二定律

$$F = -\frac{\gamma p A^2}{V} y = ma$$

由简谐振动

$$a = -\omega^2 y$$

$$\therefore \quad \omega = \sqrt{\frac{\gamma p A^2}{m V}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{m V}{\gamma p A^2}} \qquad (5)$$

也可类似弹簧振子直接得出：

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{K}} = 2\pi \sqrt{\frac{m V}{\gamma p A^2}}$$

（3）由（5）式得

$$\gamma = \frac{4\pi^2 m V}{A^2 p T^2} \qquad (6)$$

由实验测出周期T及m、V、A、p之值，利用（6）式便可求得γ。

5-24　仍如前题装置，没正始实验时，维持小球所在的位置正好使得瓶内气体的压强为大气压强p_0。然后让小球在其重力作用下下落，它下落一段距离L后又开始上升。

（1）证明：在这过程中小球克服准弹性力所作的功为

$$\frac{\gamma p_0 A^2 L^2}{2V}$$

（2）上述的功由小球重力位能转化而来，试由此证明：

$$\gamma=\frac{2mgV}{p_0 A^2 L}$$

证：（1）这里，所谓“准弹性力”是指瓶内气体和瓶外大气对小球的压力之差，设为f. 取下落前小球所在位置为y坐标原点，向下为正向、下落前，瓶内气体压强为p_0，体积为V.当小球由原点下落至位置y处，瓶内气体经历一准静态绝热过程，由$pV^{\gamma}=C$可得：

$$\Delta p=-\frac{\gamma p_0}{V}\Delta V$$

由于此过程中，$\Delta p>0$，$\Delta V=-yA$

$$\therefore f=-\Delta p A=-\frac{\gamma p_0 A^2}{V}y$$

式中γ、A、p_0、V均为常量，故$\frac{\gamma p_0 A^2}{V}=K=$常量，$f$与位移y成正比而反向，可见$f$为准弹性力。

当小球由原点下落至L处，小球克服准弹性力所作的功等于准弹性力对小球作的负功，所以

$$W=-\int_0^L f\,dy=\int_0^L \frac{\gamma p_0 A^2}{V}y\,dy=\frac{\gamma p_0 A^2 L^2}{2V}$$

（ 2 ）小球克服准弹性力所作的功就是重力对小球所作的功，等于小球重力位能的减少，所以

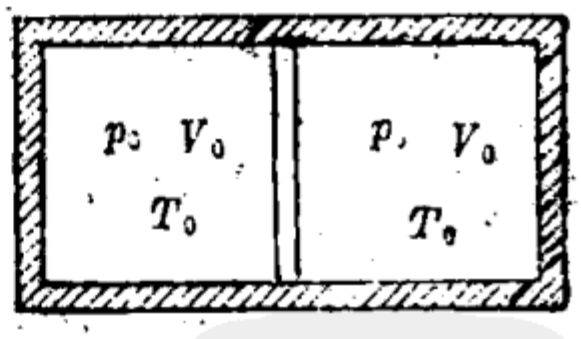
$$mgL=\frac{\gamma P_0 A^2 L^2}{2V}$$

则 $$\gamma=\frac{2mgV}{p_0 A^2 L}$$

实验测出L及m、V、p_0、A，即可求得γ，与上题测之法相比，此法的优点是，测L比测T更精密，且测L时γ造成的γ的误差仅与L的一次方有关，而测T时γ的误差却与T的二次方有关。

5-25 如图2-25，用绝热壁作成一圆柱形的容器。在容器中间置放一无摩擦的、绝热的可动活塞。活塞两侧各有n摩尔的理想气体，开始状态均为 p_0、V_0、T_0。设气体定容摩尔热容量C_v为常数，$\gamma=1.5$。

将一通电线圈放到活塞左侧气体中，对气体缓慢地加热，左侧气体膨胀同时通过活塞压缩右方气体，最后使右方气体压强增为 $\frac{27}{8}p_0$。问：



题5—25图

（ 1 ）对活塞右侧气体作了多少功？

（ 2 ）右侧气体的终温是多少？

（ 3 ）左侧气体的终温是多少？

（ 4 ）左侧气体吸收了多少热量？

解：（ 1 ）设终态，左右两侧气体的体积、温度分别为 $V_{左}$、$V_{右}$、$T_{左}$、$T_{右}$，两侧气体的压强均为 $\frac{27}{8}p_0$

对右侧气体，由$p_0V_0^{\gamma}=p_{右}V_{右}^{\gamma}$得

$$V_{右}=V_0\left(\frac{p_0}{p_{右}}\right)^{\frac{1}{\gamma}}=\frac{4}{9}V_0$$

则 $V_{左}=2V_0-\frac{4}{9}V_0=\frac{14}{9}V_0$

∴外界（即左侧气体）对活塞右侧气体作的功为

$$A=\frac{p_{右}V_{右}-p_0V_0}{\gamma-1}$$

$$=p_0V_0=\nu RT_0$$

（2）$p_{右}V_{右}=\nu RT_{右}$

$$\therefore\quad T_{右}=\frac{3}{2}T_0$$

（3）$\frac{27}{8}p_0\ \frac{14}{9}V_0=\nu RT_{左}$

$$\therefore\quad T_{左}=\frac{21}{4}\ \frac{p_0V_0}{nR}=\frac{21}{4}T_0$$

（4）由热一，左侧气体吸热为

$$Q=\nu RT_0+\nu C_V\left(\frac{21}{4}T_0-T_0\right)$$

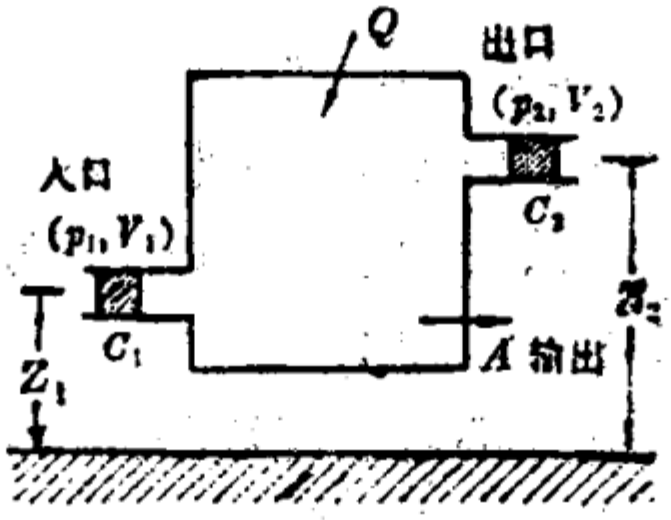
$$=\nu RT_0+\nu\frac{R}{\gamma-1}\ \frac{17}{4}T_0$$

$$=\frac{19}{2}\nu RT_0\ =\frac{19}{2}p_0V_0$$

5-26 图5—26中方框表示一能对外输出机械功的设备，在这设备中有流体作稳定流动。在设备入口处取一小块流体，其压强为p_1，体积为V_1，流速为C_1，离地面的高度为Z_1，在出口时该流块的相应各量变为P_2、V_2、C_2和Z_2。

（1）根据（5.11）式写出这小流块热力学第一定律的

表达式。



题5—26图

（2）以小流块入口处为初态，出口处终为态，证明小流块在从流进到流出这一有限过程中热力学第一定律的表达式为

$$(U_2-U_1)+\left(\frac{1}{2}mC_2^2-\frac{1}{2}mC_1^2\right)+(mgZ_2-mgZ_1)=Q+A$$

（3）证明上式又可写为

$$q=\left[(h_2-h_1)+\left(\frac{1}{2}C_2^2-\frac{1}{2}C_1^2\right)+g(Z_2-Z_1)\right]+a'_{输出}$$

以上是对单位质量流体写出的公式，q是单位质量流块从外界吸收的热量，h是单位质量流块的焓，$a'_{输出}$表示就单位质量流体而言机器对外部所作的功（注意若机器输出的功为正，则$a'_{输出}>0$）。

证：（1）对于稳定流动的流体，虽然整个系统处于非平衡态，但任一微小流块可近似视为处于平衡态，其内能为U，设其质量为m，则动能$K=\frac{1}{2}mC^2$。

对于小流块的微元过程，其热力学第一定律的表达式由

（5.11）式给出：

$$dU + dk = dQ + dA^*$$

由于小流块处在重力场中，外部对小流块作的功dA^*中还应包括重力对小流块作的功$-mgdz$，即

$$dA^* = dA - mgdZ$$

其中dA是除重力外外部对小流块作的微功。

∴小流块在微元过程中的热力学第一定律的表达式为：

$$dU + dK = dQ + dA - mgdz \qquad (1)$$

（2）（1）式或为

$$dU + dK + mgdz = dQ + dA$$

注意到$K = \frac{1}{2} m C^2$，由初态到终态积分上式，即得小流块从流进到流出的过程中热力学第一定律的表达式，

$$(U_2 - U_1) + \left(\frac{1}{2} m C_2^2 - \frac{1}{2} m C_1^2\right)$$

$$+ (mgZ_2 - mgZ_1) = Q + A \qquad (2)$$

（3）（2）式中的A包括两部分：

1°周围液体对小流块作的功$(p_1V_1 - p_2V_2)$，其中p_1V_1是流入时外界对小流块作的正功，$-p_2V_2$是流出时外界对小流块作的负功。

2°由于小流块对外作功$A'_{输出}$（如图5—26所示），则A中包括$-A'_{输出}$

综之，$A = p_1V_1 - p_2V_2 - A'_{输出}$

代入（2）式，有：

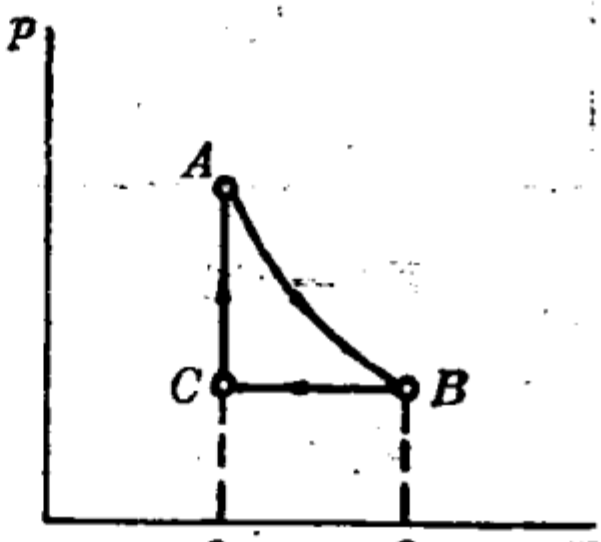
$$Q = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) + (\frac{1}{2} m C_2^2$$

$$-\frac{1}{2}mC_1^2\Big)+(mgZ_2-mgZ_1)+A'_{输出}$$

注意到$H=U+pV=mh$，$A'_{输出}=ma'_{输出}$，$Q=mq$，以m除上式，即得：

$$q=[(h_2-h_1)+(\frac{1}{2}C_2^2-\frac{1}{2}C_1^2)+g(Z_2-Z_1)]+a'_{输出}$$

5-27 图5—27所示为一摩尔单原子理想气体所经历的循环过程，其中AB为等温线。已知$v_A=3.001$，$v_B=6.001$，求效率。设气体的$C_V=\frac{3}{2}R$



题5—27图

解：AB、CA为吸热过程，BC为放热过程。

$$Q_1=RT_A\ln\frac{V_B}{V_A}+C_V(T_A-T_C)$$

$$Q_2=C_P(T_B-T_C)$$

又 $\frac{T_C}{T_B}=\frac{V_C}{V_B}=\frac{3}{6}$，$\therefore T_C=\frac{1}{2}T_B$

且 $T_A=T_B$

故 $\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=13.4\%$

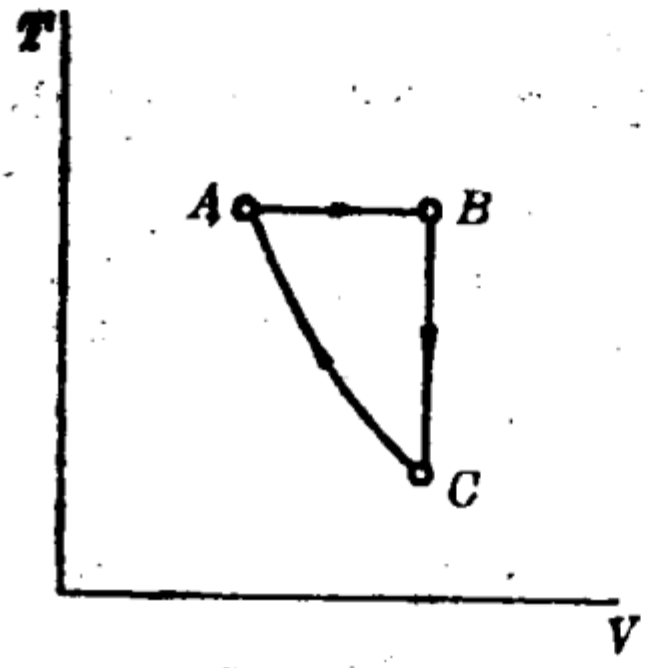
5-28 图5-28（T－V图）所示为一理想气体（γ已知）的循环过程。其中CA为绝热过程。A点的状态参量（T、V_1）和B点的状态参量（T、V_2）均为已知。

（1）气体在A→B，B→C两过程中各和外界交换热量吗？是放热还是吸热？

（2）求C点的状态参量

（3）这个循环是不是卡诺循环？

（4）求这个循环的效率。



题5—28图

解：（1）A→B是等温膨胀过程，气体从外界吸热。B↑C是等容降温过程，气体向外界放热。

$$V_C = V_2$$

从 $T_C V_2^{\gamma-1} = T V_1^{\gamma-1}$ 又得 $T_C = T\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

（3）不是卡诺循环

（4） $Q_1 = \nu R T \ln\frac{V_2}{V_1}$

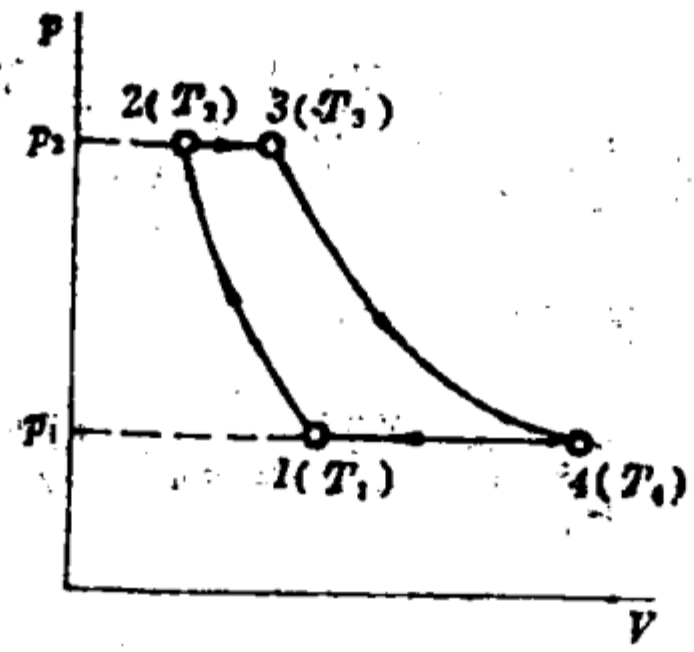
$$Q_2 = \nu C_V (T - T_C)$$

$$= \nu\frac{R}{\gamma-1}\left[T - T\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$

$$\therefore \quad \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 - \frac{1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}{(\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

5-29 设燃气涡轮机内工质进行如图5—29的循环过程，其中1—2，3—4为绝热过程；2—3，4—1为等压过程。试证明这循环的效率η为



题5—29图

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

又可写为

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon_P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

其中$\varepsilon_P = \frac{p_2}{p_1}$是绝热压缩过程的升压比。设工作物质为理想气体，$C_P$为常数。

证：循环中，工质仅在2—3过程中吸热，

$$Q_1 = \nu C_P (T_3 - T_2)$$

循环中，工质仅在4—1过程中放热

$$Q_2 = \nu C_P (T_4 - T_1)$$

∴ 循环效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

从两个绝热过程，有

$$p_1^{\gamma-1} T^{-\gamma} = p_2^{\gamma-1} T_2^{-\gamma}$$

或 $\frac{T_1}{T_2}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}=\varepsilon_P^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

$P_1^{\gamma-1}T_4^{-\gamma}=P_2^{\gamma-1}T_3^{-\gamma}$

或 $\frac{T_4}{T_3}=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}=\varepsilon_P^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

由等比定理，

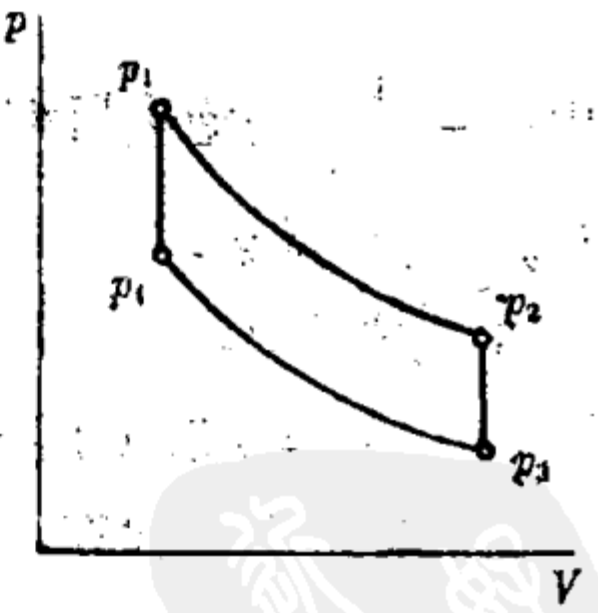
$$\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=\frac{T_4}{T_3}=\frac{T_1}{T_2}=\varepsilon_P^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

∴η又可写为

$$\eta=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=1-\frac{1}{\varepsilon_P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

5-30 图5—30所示为理想气体经历的循环过程，这循环由两个等容过程和两个等温过程组成。设 p_1、p_2、p_3、p_4为已知，试证明：

$$p_1p_3=p_2p_4$$



题5—30图

证：如图，由两等温过程可得

$$p_1V_1=p_2V_2$$

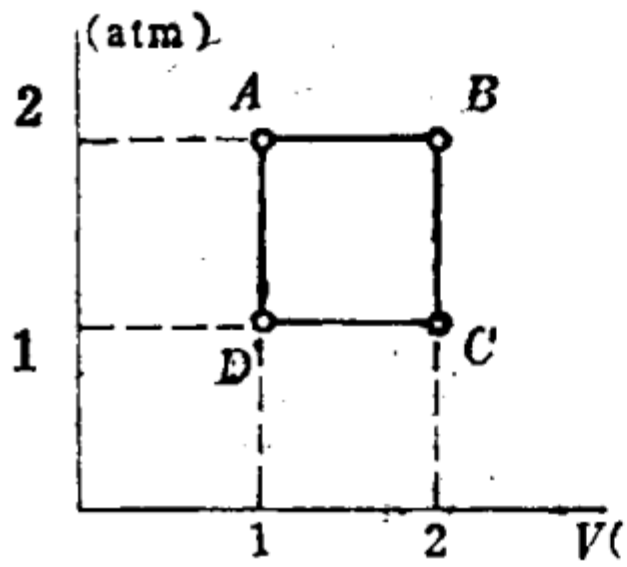
$$p_4V_1=p_3V_2$$

两式相除有 $\frac{p_1}{p_4}=\frac{p_2}{p_3}$

即 $p_1p_3=p_2p_4$

若本题由两个等容过程和两个绝热过程组成循环，结论

不变。



题5—31图

5-31 图5—31中ABCD为一摩尔理想气体氦的循环过程，整个过程由两条等压线和两条等容线组成。设已知A点的压强为 $p_A=2.0atm$，体积为 $V_A=1.01$，B点的体积为2.01，C点的压强为 $p_C=1.0atm$，求循环效率。设 $C_V=\frac{3}{2}R$

解： DA和AB两过程吸热，

$$Q_1=\frac{3}{2}R(T_A-T_D)+\frac{5}{2}R(T_B-T_A)$$

$$=\frac{3}{2}(p_AV_A-p_DV_D)+\frac{5}{2}(p_BV_B-p_AV_A)$$

$$=\frac{3}{2}(2\times1-1\times1)+\frac{5}{2}(2\times2-2\times1)$$

$$=6.5atm\,l$$

BC和CD两过程放热

$$Q_2=\frac{3}{2}(T_B-T_C)+\frac{5}{2}R(T_C-T_D)$$

$$=\frac{3}{2}(p_BV_B-p_CV_C)+\frac{5}{2}(p_CV_C-p_DV_D)$$

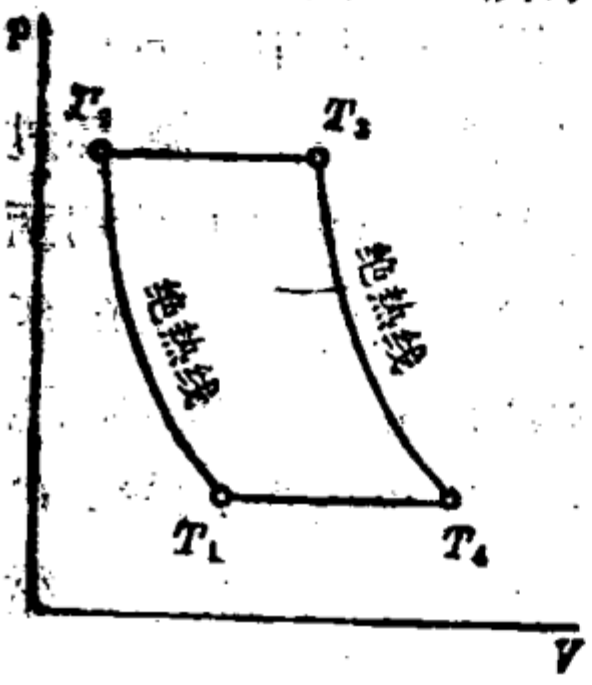
$$=\frac{3}{2}(2\times2-1\times2)+\frac{5}{2}(1\times2-1\times1)$$

$$=5.5atm\,l$$

$$\therefore\quad \eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{5.5}{6.5}=15.4\%$$

5-32　图5-32所示的循环过程中。设

$T_1 = 27℃$　　$T_2 = 127℃$



题5—32图

问燃烧 50kg汽油可得到多少功。已知汽油的燃烧值为 $4.69\times10^7 J\cdot kg^{-1}$。气体可看作理想气体。

解：5-29题已证出：

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

由此　$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{400} = \frac{1}{4}$

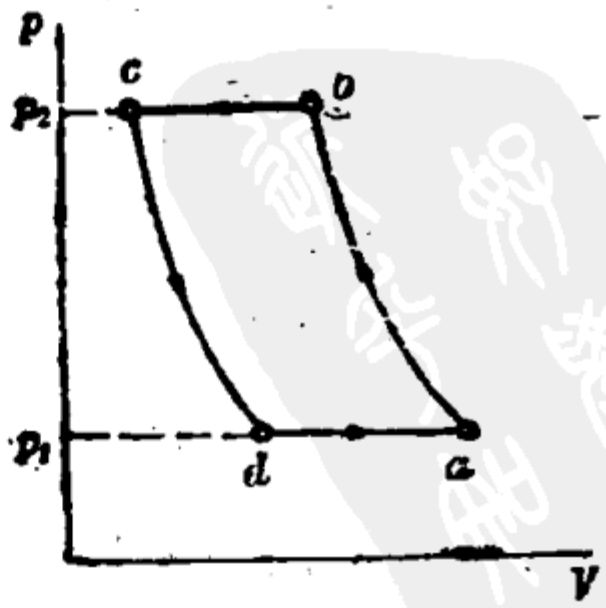
燃烧50kg汽油，工质吸收的热量为

$$Q_1 = 4.69\times10^7\times50 = 2.345\times10^9 J$$

$$\therefore\quad A = Q_1\eta = 5.86\times10^8 J$$

5-33　一制冷机工质进行如图5—33所示的循环过程，其中ab、cd分别是温度为T_2、T_1的等温过程；cb、da为等压过程。设工质为理想气体，证明这制冷机的制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$



题5—33图

证：ab、bc两过程放热，

$Q_{放}=Q_{ab}+Q_{bc}$，而

$$Q_{ab}=\nu R T_2 \ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$Q_{bc}=\nu C_P(T_2-T_1)$$

cd、da两过程吸热，$Q_{吸}=Q_{cd}+Q_{da}$，而

$$Q_{cd}=\nu R T_1 \ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$Q_{da}=\nu C_P(T_2-T_1)$$

则循环中外界对系统作的功为

$$A=Q_{放}-Q_{吸}=Q_{ab}-Q_{cd}$$

从低温热源T_1（被致冷物体）吸收的热量为Q_{cd}

∴ 制冷系数为

$$\varepsilon=\frac{Q_{cd}}{A}=\frac{Q_{cd}}{Q_{ab}-Q_{cd}}$$

$$=\frac{T_1}{T_2-T_1}$$

证明过程中可见，由于$Q_{bc}=Q_{da}$，在计算e时可不考虑bc及da两过程。

5-34 绝热压缩系数K_s的定义是$K_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_{绝热}$，其中$\Delta V$、$\Delta p$表示物质的p、V经过绝热过程的微量改变（变为$p+\Delta p$，$V+\Delta V$）。设物质为理想气体，且服从绝热过程方程$pV^{\gamma}=C$。略去二级无穷小量，证明该理想气体的$K_s=\frac{1}{\gamma p}$

证：设气体由状态（p、V）经绝热微过程变到状态（$p+\Delta p$，$V+\Delta V$），由绝热方程，有

$$pV^{\gamma}=(p+\Delta P)(V+\Delta V)^{\gamma}$$

两边同除以pV^{γ}，上式可整理为

$$1+\frac{\Delta p}{p}=\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)^{-\gamma} \qquad (1)$$

由于$\frac{\Delta V}{V}\ll 1$，利用二项式公式

$$(1+x)^n=1+nx+\frac{n(n-1)}{2!}x^2+\cdots\cdots$$

忽略二级无穷小量，则

$$\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)^{-\gamma}=1-\gamma\frac{\Delta V}{V}$$

代入（1）式：

$$1+\frac{\Delta p}{p}=1-\gamma\frac{\Delta V}{V}$$

整理之

$$\frac{1}{\gamma p}=-\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_{绝热}=K_s$$

5-35　理论上可以证明，在液体或气体中传播的声速$C=\frac{1}{\sqrt{\rho K_s}}$，其中$\rho$为物质密度，$K_s$为绝热压缩系数。由这式并利用上题结果证明对理想气体有$C=\sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$，并有$C=\sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$。试讨论由声速测定$\gamma$的可能性及误差的来源。

证：由上题结果，理想气体的$K_s=\frac{1}{P\gamma}$

$$\therefore\quad C=\frac{1}{\sqrt{\rho K_s}}=\frac{1}{\sqrt{\rho\frac{1}{\gamma p}}}=\sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$$

由$pV=\frac{M}{\mu}RT$，有$\frac{P}{\rho}=\frac{pV}{M}=\frac{RT}{\mu}$

∴ 又有$C=\sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}=\sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$

上式或为：

$$\gamma=\frac{\mu c^2}{RT}$$

可见，只要测得声速C，温度T，对已知μ的某种气体，其γ可得知。由于γ与C的二次方有关，所以声速的测量误差是γ误差的主要来源，另外，误差还来源于：实际气体并非理想气体，实际过程并非准静态绝热过程，等。

第六章　热力学第二定律

一、思　考　题

6.1　为什么热力学第二定律可以有许多不同的表述？

答： 实质上，热力学第二定律是判断过程进行方向的。它指出，自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。而这一切不可逆过程又都相互关联，由其一不可逆必能推断另一不可逆。如，由功变热不可逆可以推断热传导不可逆，也可以推断气体自由膨胀不可逆，也可以推断气体扩散不可逆，等等。所以，只要挑选自然界中任一典型的不可逆过程，并指出其不可逆性，就可以作为热力学第二定律的一种表述，因而，热力学第二定律可以有许多不同的表述。

6·2　有人说：“功可以完全变为热，但热不能完全变为功”。试评论之。

答： 实验指出，功可以完全变成热而不产生其它影响，如摩擦生热（这里，“热”指系统中微观粒子的热运动能量）。

实验还指出，热也可以完全变为功，但，必然要产生其它影响。如理想气体等温膨胀，可从单一热源取热完全变为功，但产生了其它影响，气体体积（或者说状态）变化了。又如热机可将（Q_1-Q_2）完全变为功，但系统不是从单一热源取热，或者说，系统除从单一热源取热作功之外，还产

生了其它影响，向外界（低温热源）放了热。

开尔文表述不是说，热不能完全变成功，而是总结上述实验事实指出：在不产生其它影响的条件下，功可以完全变成热，而热不能完全变成功，即功变热的过程是不可逆的，这正是开尔文表述的实质。显然，气体等温膨胀及热机遵从开氏表述，而第二类永动机则违背开氏表述。

6·3　克劳修斯表述是否是说热量不能从低温的物体传到高温物体？

答：实验指出，热传导过程中，热量可以从高温物体传到低温物体而不引起其它影响。

实验还指出，热量也可以从低温物体传到高温物体，但，必然要引起其它影响。如致冷机就可以使热量从低温物体传到高温物体，但引起了其它影响，外界作了功。

克劳修斯表述不是说，热量不能从低温物体传到高温物体，而是说，在不引起其它影响的条件下，热量可以从高温物体传到低温物体，但不能从低温物体传到高温物体，即热传导过程是不可逆的，这正是克氏表述的实质。显然，致冷机遵从克氏表述。

6·4　有人说："不可逆过程就是不能往反方向进行的过程"。对吗？

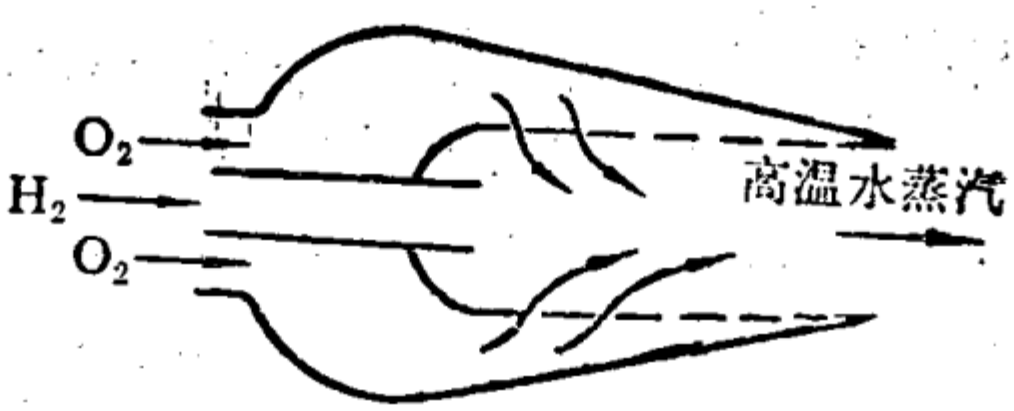
答：不对。

实验指出，不可逆过程也能反向进行，但它的任何反向进行的过程都不能消除原过程对外界引起的一切影响。如，已知热传导是不可逆过程，过程中，热量从高温物体传到低温物体，我们可以利用致冷机使热量从低温物体再传回高温物体，即可以使热传导反向进行（从而使系统复原），但，

这反向进行的过程不能消除原来热传导过程对外界引起的影响，因为，原过程对外界并无影响，而反向进行的过程必需外界作功，引起了外界影响。

所以，不可逆过程不是不能反向进行的过程，而是这样的过程，它不存在另一过程，使系统复原，同时消除原过程对外界引起的一切影响。

*6·5 如图6·5，一定压强下的氢气和氧气进入燃烧室，发生化学反应，其产物是高温水蒸汽。试由热力学第二定律的开尔文表述论证这个过程是不可逆的。



题6·5图

答：如果这个过程是可逆的，可以设计如下的循环过程：

（1）在等温等压下将水蒸汽加热Q，使其分解为H_2和$\frac{1}{2}O_2$，系统的体积由v_1膨胀到v_2，其体积膨胀是因气体的摩尔数增加所致，系统对外作功$P(v_2-v_1)=A_1$

（2）将分解成的H_2和$\frac{1}{2}O_2$利用系统膨胀时对外作功A_1缓慢压入燃料电池，因经电池中的化学反应后，压入的H_2和$\frac{1}{2}O_2$化合成H_2O，体积变为原来的体积v_1，而整个过程都是在等压下进行的，所以系统被压缩时，外界作在系统上的功亦为$P(v_2-v_1)$，系统在这一循环中体积变化所

作的净功为零，而 H_2和$\frac{1}{2}O_2$在电池中作化学反应合成为H_2O时，则有电功释放，利用此电功可使重物升高，而电解液的情况也没变化，这一结果是在等温下使热量Q变成对重物作的机械功，是违反热力学第二定律的开尔文表述的，所以题上所述过程是不可逆的。

〔注〕：过程（1）(即题上所说过程的逆过程)所述的Q是使水汽在等温等压下分解为氢和氧的热量，不包含将水化为水汽的汽化热，系统由水汽分解成氢和氧时(等温等压下)体积由v_1变成v_2（增加$\frac{1}{2}$摩尔体积），不包括由水化为水汽时增大的体积，所以在氢和氧在电池中合成H_2O时，仍以水汽计算，在第五章18题中写为H_2O（液），电池中增加的实为水，如从液体水开始计算，则在过程（1）中加入汽化热L，作功也加上由水化为水汽体积的增加Δv，而多作功$P\Delta v$，在过程（2）中压缩系统时，作在系统上的功也增加了$P\Delta v$，在H_2和$\frac{1}{2}Q_2$直接合成水时，也释放出汽化热L（这汽化热是不能生电的），所以仍为Q转化为电功。

6·6 由热力学第二定律及欧姆定律说明，在导体中通入有限大小电流的过程是不可逆的。

答：当导体上外加电压为v，电流为I，通电时间为t，则外界对导体作的电功为

$$A = IVt$$

由于电流是有限大小而不是无限小，由焦耳—楞次定律知，导体上产生（并向外界传递）的电热为。

$$Q = I^2Rt$$

对于纯电阻电路，由欧姆定律

$$V = IR$$

则

$$A = IVt = I^2Rt = Q$$

即外界对导体作的功完全转化为向外传递的热量，由开尔文表述，功变热是不可逆的，所以，导体中通有有限大小的电流的过程是不可逆的。

6·7 普朗克针对焦耳热功当量实验提出：不可能制造一个机器，在循环动作中把一重物升高而同时使一热库冷却。这就是热力学第二定律的普朗克表述，试由开尔文表述论证这一表述成立。

答：普朗克表述是说，在热库温度升高再降低的循环中，使重物升高而无其它影响是不可能的。

热库升温，可以靠外界传热或作功，无论哪种情况，都可由开尔文表述论证普朗克表述成立。

如果从恒温热源吸热使热库（如水）温度升高，再使重物升高而热库降温，完成循环，则循环的唯一效果是，从单一热源取热完全变成有用的功而无其它影响，这违背开尔文表述，是不可能的，即普朗克表述成立。

焦耳热功当量实验是靠作功（重物下降）使水温升高，由开氏表述，功变热是不可逆的，如果把一重物升高而时同使水冷却，完成循环，不产生其它影响是不可能的。这也就是说，普朗克表述成立。

6·8 下列过程是否可逆？为什么？

（1）在恒温下加热使水蒸发。

（2）由外界作功，设法使水在恒温下蒸发。

（3）通过活塞（设活塞与容器器壁间无摩擦）缓慢地压缩容器中的空气。

（4）在体积不变的情况下加热容器内的空气，使其温度由T_1升到T_2。

（5）在一绝热容器内，不同温度的两种液体混合。

（6）高速行驶的卡车突然刹车停止。

答（1）这里，在恒温下加热使水蒸发，应指水蒸气向容器外气体的扩散，由开氏表述已推证出，扩散过程不可逆。如果水在体积一定的密封容器内维持恒温，则必处于饱和状态，宏观上的蒸发过程不存在。如果水在恒温下加热蒸发，是在园筒活塞容器内进行，而活塞可无摩擦地滑动，活塞外部维持定压，则系统将在密封容器内进行等温等压下的平衡相变，过程是可逆的。）

（2）过程不可逆。因这“蒸发”所需的热能（分子热运动能量）来自外界作功，功变热不可逆。

（3）过程可逆。由于压缩缓慢，过程中每一中间态可视为平衡态，无摩擦的准静态过程是可逆过程。

（4）过程不可逆。空气温度由T_1升到T_2，而热源并非温差无限小的一系列恒温热源，所以，此等容加热是有限温差下的热传导过程，由克氏表述知，过程不可逆。

（5）过程不可逆。这是热传导与扩散同时存在的过程，当然不可逆。

（6）过程不可逆。摩擦生热，功变热不可逆。

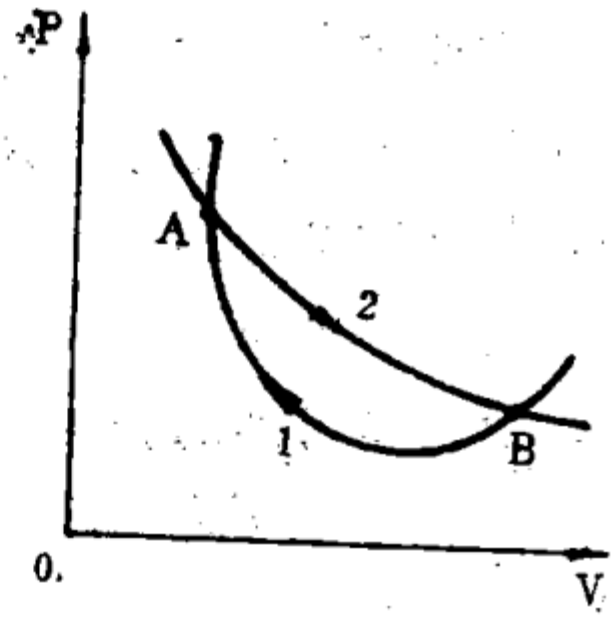
6·9　有人想利用海洋不同深度处温度不同制造一种机器，把海水的内能变为有用的机械功，这是否违背热力学第二定律？

答：开氏表述中所谓“单一热源”，是指温度均匀而恒定不变的热源。海洋并非具有某一温度的恒温热源，而是不

同深度处温度不同。这样，热机就可以从高温处海水吸热，向低温处海水放热，相当于有两个热源，当然不违背热力学第二定律的开尔文表述。

6·10　证明绝热线与等温线不能相交于两点。

证：假设绝热 1 与等温线 2 相交于A、B两点，则我们可构成如图所示的循环（正循环）A2B1A。以此循环工作的热机，从单一热源取热（在等温过程2中），完全变成有用的功（等于图中封闭曲线包围的面积）而无其它影响。这违背热力学第二定律的开尔文表述。所以，绝热线与等温线不能有两交点。



题6·10图

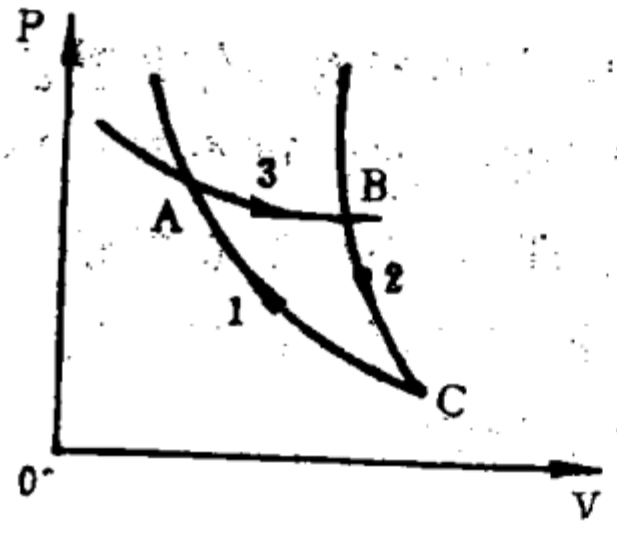
6·11　证明两绝热线不能相交。

证：仍用反证法证明。可采用如下两种方法之一。

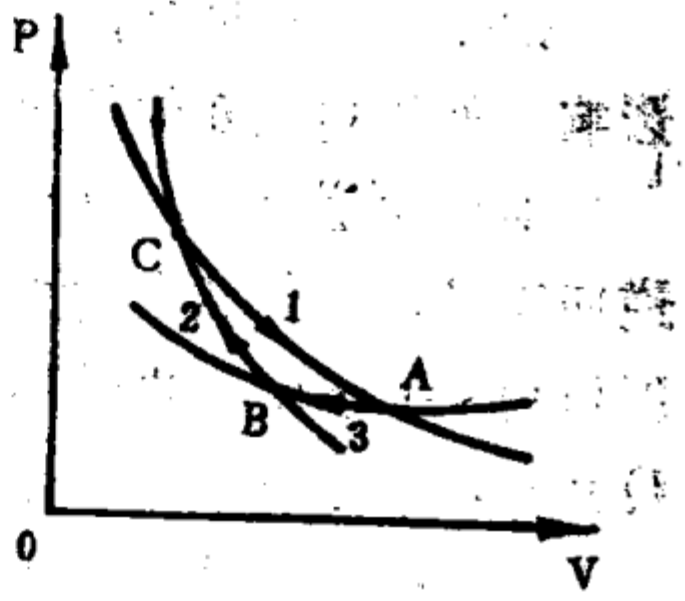
(i)假设绝热线1与绝热线2相交于C点，则我们可作等温线 3，与绝热线 1、2 交于A、B两点，构成图(i)所示的循环(正)A B C A。以此循环工作的热机，从单一热源取热（在等温过程 3 中）完全变成有用的功（等于图中封闭曲线包围的面积）而无其它影响。这是第二类永动机，是不可能造成的。所以，两绝热线不能相交。

(ii)假设绝热线 1 与绝热线 2 相交于C点，我们可作等温线 3，与绝热线 1、2 交于A B、两点，构成图(ii)所示的循环A B C A。循环中，工质向单一热源放热（在等温过程 3 中），又对外作功（等于图中封闭曲线包围的面积），这不

仅违背热力学第二定律，而且违背热力学第一定律，是更为荒谬的。所以两绝热线不能相交。



题6·11图 1



题6·11图 2

最后指出一点：本题及上题证明中，我们构成的循环都是正循环。如果我们构成的是逆循环，由于功可以完全变成热而不产生其它影响，所以不能得到证明。这时可以改变循环方向(P—V图上表示的过程都是可逆过程)，再从正循环得到证明。

6·12 外界温度保持均匀恒定时进行的任一循环过程是否可能对外作正功？是否可能作负功（指总功）？如果循环过程是可逆的，那么是作正功还是作负功（指总功）？试讨论之。

答： 系统进行循环过程，总有$\Delta U = 0$，由热力学第一定律知

$$Q = -A$$

A表示外界在循环中对系统作的总功。

本题，系统在循环中只与单一热源交换热量，所以，

（1）若$Q > 0$，则系统从单一热源取热完全变成有用的功而无其它影响，这违背热力学第二定律的开尔文表述，是

不可能的，即不可能对外作正功。

（2）若Q＜0，则

对于不可逆循环，由于功可以完全变成热而不产生其它影响，所以Q＜0的情况是可能的，即可能对外作负功。

对于可逆循环，既然循环是可逆的，此时可令系统进行逆向循环，则仍然会构成单源热机(即(1)中Q＞0的情况)，所以Q＜0的情况也是不可能的，即对于可逆循环，只能是Q＝0，亦即系统对外作的总功只能为零。

总之，在本题条件下，结论是：

不可逆循环中，可能对外作负功，不可能对外作正功；可逆循环中，对外作的功必为零。

6·13　理想气体卡诺循环是由热源吸取一定热量而对外作功的，这是否与第二定律矛盾？

答：开尔文表述中的“单一热源”是指温度均匀而恒定的热源。理想气体在卡诺循环中，从高温热源吸收的热量，部分用于对外作功，其余向低温热源放出，并非从单一热源（高温热源）取热完全变成有用的功。所以，理想气体在卡诺循环中虽由热源吸取一定热量而对外作功，但并不与第二定律矛盾。

6·14　逆向卡诺循环正是将热量由低温物体传到高温物体，而系统本身又恢复原状的。这是否违背第二定律？

答：不违背第二定律。因为逆向卡诺循环中，外界向系统作了功，引起了“其它影响”。

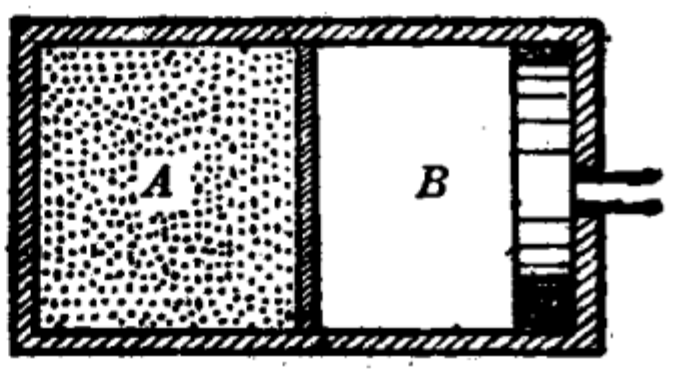
6·15　设想有一个装有理想气体的导热容器，放在温度恒定的盛水大容器中。令气体缓慢膨胀，这时由于它在膨胀过程中温度不变，所以内能也不变。因此，气体膨胀过程中

对外界所作的功在数值上等于由水传给它的热量。如果把水看作热源，则这个过程是否违背了热力学第二定律？

答：不违背。开氏表述中的“其它影响”是指，除从单一热源取热完全变成有用功之外，系统和外界的任何变化。本题是理想气体的等温膨胀过程，虽然从单一热源取热完全变成外作的功，但并不违背开尔文表述，因为引起了“其它影响”，系统（气体）的体积变化了。

6·16 如图6·16，体积为$2V_0$的导热容器，中间用隔板隔开，左边盛有理想气体，压强为P_0，右边为真空，外界温度恒定为T_0。

（1）将隔板迅速抽掉，气体自由膨胀到整个容器，问在过程中气体对外作功及传热各等于多少。



题6·16图

（2）然后，利用活塞B将气体缓慢地压缩到原来体积V_0，在这过程中外界对气体作功及传热各等于多少？由于有过程（2），能否说过程（1）是可逆过程？为什么？

答：（1）当隔板迅速抽掉，气体向真空膨胀很快，气体与外界来不及热交换，又由于向真空膨胀，外界不对气体作功，所以，自由膨胀过程中，气体对外作功和传热都为零。由热力学第一定律知，气体内能不变。对于理想气体，内能是温度的单值函数，所以气体的温度也不变。

（2）过程（2）是理想气体的准静态等温膨胀

$$Q = -A = P_0 V_0 \ln 2$$

虽然过程（2）使气体恢复初态（$P_0 \cdot V_0 \cdot T_0$），但，由

于过程（1）对外界并无影响，而过程（2）却产生了外界影响，即过程（2）不能使系统和外界同时复原，所以不能由于过程（2）的存在，说过程（1）是可逆过程。

6·17　有人声称设计出一热机工作于两个温度恒定的热源之间，高温热源和低温热源分别$T_1=400K$和$T_2=250K$，当这热机从高温热源吸收热量2.5×10^7卡时，对外作功20千瓦小时，而向低温热源放出的热量恰为两者之差（化为同一单位），这可能吗？

答：工作于两恒温热源T_1和T_2之间的可逆机的效率为

$$\eta'=1-\frac{T_2}{T_1}=1-\frac{250}{400}=0.375$$

而工作于该二热源之间的本题中所设计的热机的效率为

$$\eta=\frac{A}{Q_1}=\frac{20\times10^3\times3600}{2.5\times10^7\times4.18}=0.689>\eta'$$

卡诺定理指出，在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切热机，以可逆机的效率最大。显然，本题中所设计的热机违背卡诺定理，是不可能造成的。

本题向我们指出，一方面，热机应满足热力学第一定律，但另一方面，并非所有满足热力学第一定律的热机都能造成，它还要同时满足由热力学第二定律推出的卡诺定理。

6·18　燃料电池（见第五章习题18）的效率要受卡诺定理的限制吗？

答：如在6·5题的注中说明的，以水汽为工作物，如第五章习题18给出的数据，在$T_2=298K$的温度下，1摩尔水汽在电火花下分解为氢气和氧气，电火花为热源其温度T_1很高，工作物吸收能量$Q_1=2.858\times10^5$焦，工作物在温度T_2下在燃料电池中作功

$$A = qV = 2 \times 1.60 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} V \text{焦耳}$$

放出热量 $Q_2 = Q_1 - A$

此Q_2即为电池内阻消耗的能量（转化为热）

由 $V = \varepsilon - Ir$

（ε为电池电动势，r为电池内阻，I为电流强度）可以看出，在可逆电池中（即可逆机中）$I = O$ $Ir = O$

$$V = \varepsilon \quad Q_2 = O$$

可逆机的效率 $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1}{Q_1} = 1$

在不可逆电池中I为有限量 $V < \varepsilon$ $Q_2 \neq 0$ 效率

$$\eta' < \eta$$

所以燃料电池的效率是受卡诺定理限制的

实际上通电流的电池都是不可逆电池，第五章习题18计算的是这种不可逆机的效率，其效率很大是因热源（电火花）的温度极高的关系，对于可逆燃料电池效率为1，是这种电池在$I \to 0$时的极限情况由 $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ $T_1 \gg T_2$

$\therefore \eta \doteq 1$和卡诺热机效率是一致的。

6·19 在T—S图上，画出下列理想气体准静态过程曲线：（1）等容过程；（2）等压过程；（3）等温过程；（4）绝热过程。

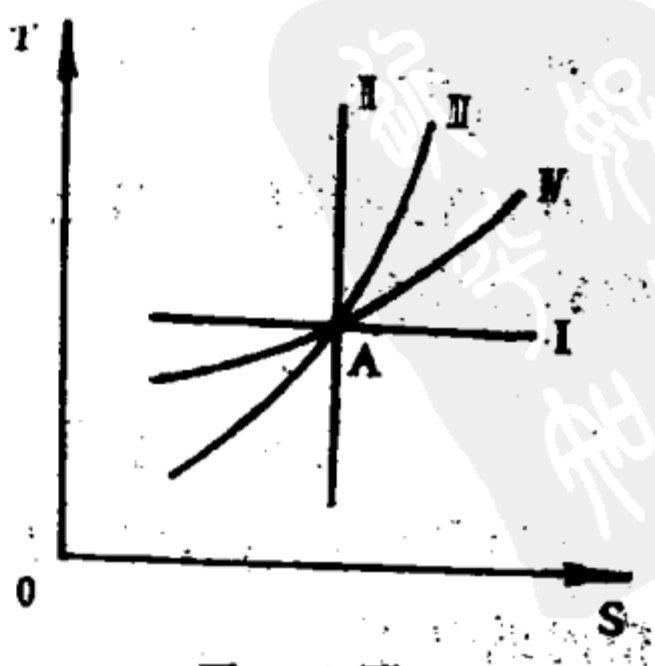
答：

I 等温线

II 绝热线

III 等容线

IV 等压线



题6·19图

以S、T为自变量的过程方程

分别是：

Ⅰ $T=C$

Ⅱ $S=C$，因为可逆绝热过程熵不变

Ⅲ $T=e^{\frac{S}{C_V}}+C$，推导如下

可逆等容过程，$dQ=TdS=C_VdT$

积分 $\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T}=\int_{S_0}^{S}\frac{dS}{C_V}$ 得 $\ln T-\frac{S}{C_V}-\frac{S_0}{C_V}+\ln T_0$

$$\therefore T=e^{\frac{S}{C_V}}+C$$

Ⅳ $T=e^{\frac{S}{C_P}}+C$，推导与Ⅲ类似

由于$C_P>C_V$，从相应的过程方程可见，等容线任等压线陡，这从图上也可看出。

6·20 把盛有一摩尔气体的容器等分成一百个小格。如果分子处在任一小格内的几率都相等，试计算所有分子都跑进同一小格内的几率。

答：每一分子处在某一小格内的几率都相等，为$\frac{1}{100}$

由独立事件的几率相乘定理，两个分子同时处在某一小格内的几率为

$$\frac{1}{100}\times\frac{1}{100}=\left(\frac{1}{100}\right)^2$$

一摩尔气体有6.02×10^{23}个分子，所有分子都跑进同一小格内的几率为

$$\left(\frac{1}{100}\right)^{6.02\times10^{23}}=10^{-1.2\times10^{24}}$$

这几率如此之小，实际上是不可能的，平衡态下，气体在容器内均匀分布。

6·21　水的表面张力系数α（单位为$N\cdot m^{-1}$）随温度的变化列于下表6—1。试由表中数据，利用（6·8）式，估计一下水的表面内能随温度的变化趋势。

答：　　$$u=\alpha-T\frac{d\alpha}{dT}\qquad(6.8)$$

将《热学》P_{253}表6—1中数据代入(6.8)式算得：

0℃时：$u=75.50+273.15\times\frac{1}{40}(75.50-69.48)=116.61$

40℃时：$u=69.48+313.15\times\frac{1}{40}(69.48-62.69)=122.64$

200℃时：$u=37.77+473.15\times\frac{1}{40}(37.77-28.52)=147.19$

240℃时：$u=28.52+513.15\times\frac{1}{40}(28.52-18.94)=151.42$

280℃时：$u=18.94+553.15\times\frac{1}{40}(18.94-9.84)=144.78$

360℃时：$u=1.85+633.15\times\frac{1}{4}(1.86-1.22)=103.154$

370℃时：$u=0.42+643.15\times\frac{1}{2}(0.42-0.2)=71.1665$

373℃时：$u=0.1+646.15\times\frac{1}{1.15}(0.1-0)=56.29$

374.15℃时：$u=0$

可见

0℃——240℃范围内，水的表面内能随温度升高而增

大；240℃时，水的表面内能u有最大值；240℃——374.15℃，u随温度升高而减小；在374.15℃，u = 0，这是由于，水的临界温度是374.2℃，在此温度，无论怎样加压气体也不能液化，水只能以气态存在，在接近临界温度时，液体表面不复存在，当然u = 0

6·22 在纯力学运动中熵变化吗？

答：这里，“纯力学运动”是指系统整体的宏观机械运动，运动中，系统的纯力学参量（位置、速度）发生变化，而系统的热力学参量（P、V、T）不变。熵是系统的热力学参量的单值函数，所以，纯力学运动中熵不变。

6·23 把1.00Kg的0℃的冰投入大湖中，设大湖的温度比0℃高出一微小量，于是冰逐渐融解。问：

（1）冰的熵有何变化？

（2）大湖的熵有何变化？

（3）两者熵变化之和是多少？

答：（1）大湖温度仅比0℃高一微小量，可视为0℃的恒温热源，所以冰的状态变化为：

0℃的冰⟶0℃的水

对于态函数熵，有

$$\Delta S_{冰}=\int\frac{dQ}{T}=\frac{Q}{T}=\frac{80\times10^{3}\times4.18}{273}=1225J\cdot K^{-1}$$

（2）大湖的熵变为

$$\Delta S_{湖}=-\frac{Q}{T}=-1225J\cdot K^{-1}$$

（3）两者熵变之和

$$\Delta S=\Delta S_{冰}+\Delta S_{湖}=0$$

视冰与湖为一绝热系统，由熵增原理知，此过程可逆。由本题可见，温差无限小的传热过程是可逆的。

二、习　　题

6-1　一致冷机工作在$t_2=-10℃$和$t_1=11℃$之间，若其循环可看作可逆卡诺循环的逆循环，则每消耗1.00KJ的功能由冷库取出多少热量？

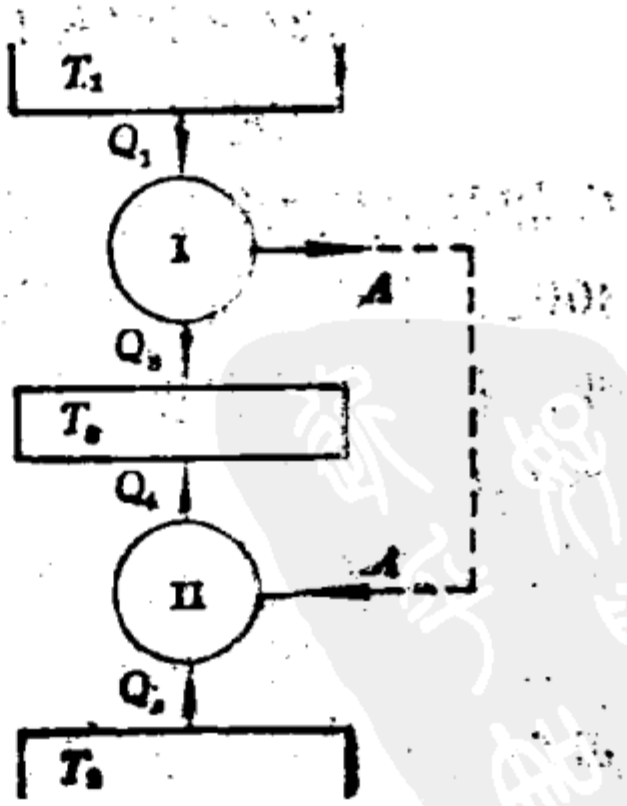
解：可逆制冷机的制冷系数为

$$\varepsilon=\frac{Q_2}{A}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$$

∴　从冷库取出的热量为：

$$Q_2=A\frac{T_2}{T_1-T_2}=10^3\times\frac{263}{284-263}=1.25\times10^4J$$

6-2　设一动力暖气装置由一热机和一致冷机组合而成。热机靠燃料燃烧时放出的热量工作，向暖气系统中的水放热，并带动致冷机，致冷机自天然蓄水池中吸热，也向暖气系统放热。设热机锅炉的温度为$t_1=210℃$，天然水的温度为$t_2=15℃$，暖气系统的温度为$t_3=60℃$，燃料的燃烧热为$5000Kcal\cdot Kg^{-1}$，试求燃烧1.00Kg燃料，暖气系统所得的热量。假设热机和致冷机的工作循环都是理想卡诺循环。



题6—2图

解： 动力暖气装置示意如图，$T_1 = 273 + 210 = 483K$，$T_3 = 273 + 60 = 333K$，$T_2 = 273 + 15 = 288K$。Ⅰ表热机，Ⅱ表致冷机。

热机效率 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1} = 0.31$

$\therefore$ $A = \eta Q_1 = 0.31 Q_1$ 致冷机的致冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_3 - T_2}$$

$$\therefore \quad Q_2 = A \cdot \frac{T_2}{T_3 - T_2} = 0.31 Q_1 \left(\frac{288}{333 - 288} \right.$$

$$= 1.984 Q_1$$

而 $Q_1 = qM = 5000 \times 1 Kcal$

$\therefore$ 暖气系统得到的热量为：

$$Q = Q_3 + Q_4 = (Q_1 - A) + (A + Q_2) = Q_1 + Q_2$$

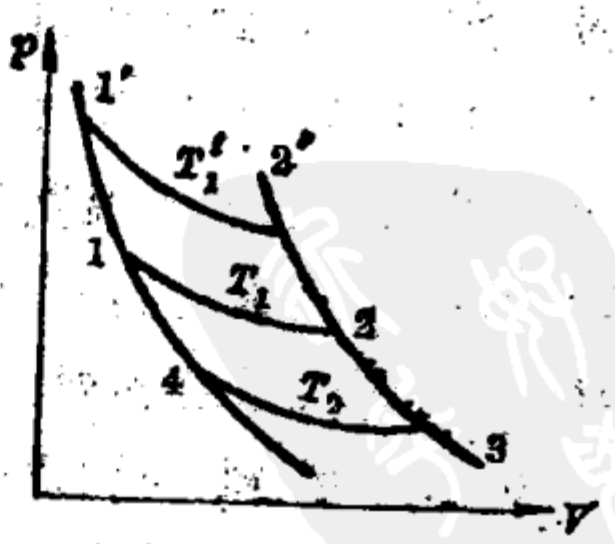
$$= Q_1 + 1.984 Q_1 = 2.984 \times 5000 = 1.492 \times 10^4 \ Kcal$$

$$= 6.24 \times 10^4 KJ$$

6-3 一理想气体准静态卡诺循环，当热源温度为100℃，冷却器温度为0℃时，作净功800J，今若维持冷却器温度不变，提高热源温度，使净功增为 1.60×10^3 J，则这时：

（1）热源的温度为多少？

（2）效率增大到多少？设这两个循环都工作于相同的两绝热线之间。



题6—3图

解：（1）如图卡诺循环1234和1′2′34的两条绝热线相

同，所以它们放给低温热源的热量相等，即

$$Q_2 = Q_2'$$

循环1234的效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A}{A + Q_2} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\therefore \quad Q_2 = A\frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

循环1′2′34的效率为

$$\eta' = \frac{A'}{Q_1'} = \frac{A'}{A' + Q_2'} = 1 - \frac{T_2}{T_1'}$$

$$\therefore \quad Q_2' = A'\frac{T_2}{T_1' - T_2}$$

$Q_2 = Q_2'$，有

$$A\frac{T_2}{T_1 - T_2} = A'\frac{T_2}{T_1' - T_2}$$

代入已知，解之　　$T_1' = 473\ K$

$$(2)\ \eta' = 1 - \frac{T_2}{T_1'} = 1 - \frac{273}{473} = 42.3\%$$

6-4　一热机工作于50℃与250℃之间，在一循环中对外输出的净功为1.05×10^6J，求这热机在一循环中所吸入和放出的最小热量。

解： 在功和热源一定的条件下，当循环可逆时，循环中吸入和放出的热量都最小。

可逆循环的效率

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\therefore \quad Q_1 = \frac{A}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = 2.75\times10^6\ \ J$$

即循环中吸入的最小热量。而放出的最小热量为

$$Q_2 = Q_1 - A = 1.7 \times 10^5 J$$

6-5 一可逆卡诺热机低温热源的温度为7.0℃，效率为40%。若要将其效率提高到50%，则高温热源的温度需提高几度？

解： $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 则 $T_1 = \frac{T_2}{1-\eta}$

提高后，

$$\eta' = 1 - \frac{T_2}{T_1'} \quad 则 T_1' = \frac{T_2}{1-\eta'}$$

代入数据

则高温热源的温度需提高

$$\Delta T = T_1' - T_1 = 93K$$

6-6 一制冰机低温部分的温度为－10℃散热部分的温度为35℃，所耗功率为1500 w，制冰机的制冷系数是逆向卡诺循环制冷机制冷系数的$\frac{1}{3}$。今用此制冰机将25℃的水制成－18℃的冰，问制冰机每小时能制冰多少千克（冰熔解热为80cal·g^{-1}，冰的比热为0.50cal·g^{-1}·K^{-1}）

解： 制冰机的制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{1}{3}\ \varepsilon_{卡} = \frac{1}{3}\ \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

∴ 制冰机每秒从低温部分吸收的热量为

$$Q_2 = \frac{1}{3} A \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{3} \times 1500 \times \frac{263}{308 - 263}$$

$$= 2922 \quad J$$

而每小时可从低温部分吸收的热量为3600 Q_2

设每小时能制冰m克，则m克25℃的水变成－18℃的冰要放出的热量为

$$25m + 80m + 0.5 \times 18m = 114m \quad cal$$

由热平衡方程得

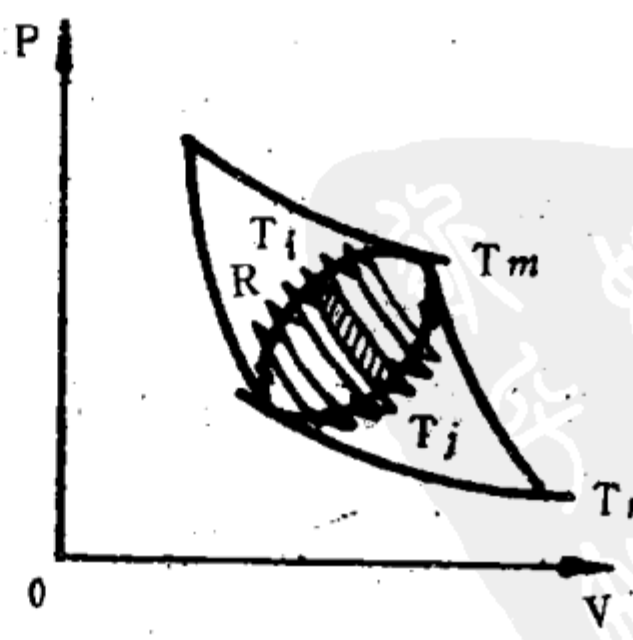
$$4.18 \times 114m = 3600 \times 2922$$

$$\therefore \quad m = 2.2 \times 10^4 克 = 22千克$$

6-7　试证明：任意循环过程的效率，不可能大于工作于它所经历的最高热源温度与最低热源温度之间的可逆卡诺循环的效率。

（提示：先讨论任一可逆循环过程，并以一连串微小的可逆卡诺循环代替这循环过程。如以T_m和T_n分别代表这任一可逆循环所经历的最高热源温度和最低热源温度。试分析每一微小卡诺循环效率与$1-\frac{T_n}{T_m}$的关系）

证：（1）当任意循环可逆时，用图中封闭曲线R表示，而R可用图中一连串微小的可逆卡诺循环来代替，这是由于考虑到：任两相邻的微小可逆卡诺循有一总，环段绝热线是共同的，但进行方向相反从而效果互相抵消，因而这一连串微小可逆卡循环的总效果就和图中锯齿形路径所表示的循环相同；当每个微小卡诺循环无限小而趋于数总无限多时，其极限就趋于可逆循环R。



题6—7图

考虑任一微小可逆卡诺循

环，如图中阴影部分所示，系统从高温热源 T_i 吸热 Q_i，向低温热源 T_j 放热，对外作功 A_i，则效率

$$\eta_i = \frac{A_i}{Q_i} \qquad \therefore \ Q_i = \frac{A_i}{\eta_i}$$

任意可逆循环 R 的效率为

$$\eta = \frac{A}{\sum_i Q_i}$$

A 为循环 R 中对外作的总功。

$$\therefore \quad \frac{A}{\eta} = \sum_i Q_i = \sum_i \frac{A_i}{\eta_i} \qquad (1)$$

又，T_m 和 T_n 是任意循环所经历的最高温热源和最低温热源的温度。

∴ 对任一微小可逆卡诺循环，必有：

$$T_i \leqslant T_m, \quad T_j \geqslant T_n$$

或 $$\frac{T_j}{T_i} \geqslant \frac{T_n}{T_m}$$

或 $$1 - \frac{T_j}{T_i} \leqslant 1 - \frac{T_n}{T_m}$$

令 η_{mn} 表示热源 T_m 和 T_n 之间的可逆卡诺循环的效率，上式为

$$\eta_i \leqslant \eta_{mn} \qquad (2)$$

将（2）式代入（1）式：

$$\frac{A}{\eta} \geqslant \sum_i \frac{A_i}{\eta_{mn}} = \frac{1}{\eta_{mn}} \sum A_i = \frac{A}{\eta_{mn}}$$

或 $$\frac{1}{\eta} \geqslant \frac{1}{\eta_{mn}}$$

或 $$\eta \leqslant \eta_{mn}$$

即任意循环可逆时，其效率不大于它所经历的最高温热源 T_m 和最低温热源 T_n 之间的可逆卡诺循环的效率。

（2）任意循环不可逆时，可用一连串微小的不可逆卡诺循环来代替，由卡诺定理知，任一微小的不可逆循环的效率必小于可逆时的效率，即

$$\eta_{i不} < \eta_i \leqslant \eta_{mn} \qquad (3)$$

对任一微小的不可逆卡诺循环，也有

$$\frac{A_{不}}{\eta_{不}} = \sum_i \frac{A_{i不}}{\eta_{i不}} \qquad (4)$$

将（3）式代入（4）式可得：

$$\eta_{不} < \eta_{mn}$$

即任意不可逆循环的效率必小于它所经历的最高温源 T_m 和最低温热源 T_n 之间的可逆卡诺循环的效率。

综之，必 $\eta_{任意} \leqslant \eta_{mn}$

即任意循环的效率不可能大于它所经历的最高温热源和最低温热源之间的可逆卡诺循环的效率。

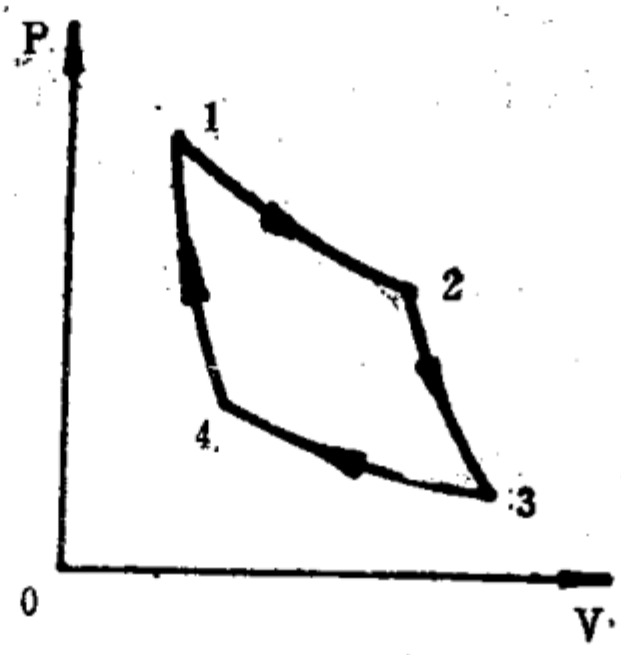
*6-8 若准静态卡诺循环中的工作物质不是理想气体而服从状态方程 $p(v-b)=RT$。试证明这卡诺循环的效率公式仍为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$（参考第五章习题13）。

证：此种物质的可逆卡诺循环如图。

等温膨胀过程中，该物质从高温热源 T_1 吸热为

$$Q_1 = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{v_2}^{v_2} \frac{RT_1}{v-b}\,dv = RT_1 \ln \frac{v_2-b}{v_1-b}$$

等温压缩过程中，该物质向低温热源放热为



题6—8图

$$Q_2 = R T_2 \ln \frac{v_3 - b}{v_4 - b}$$

由第五章习题13知，该物质的绝热过程方程为

$$p(v-b)^{\gamma} = 常数$$

利用$p(v-b) = RT$可得其绝热方程的另一表达式

$$T(v-b)^{\gamma-1} = 常数$$

由绝热线23及14得

$$T_1(v_2-b)^{\gamma-1} = T_2(v_3-b)^{\gamma-1}$$

$$T_1(v_1-b)^{\gamma-1} = T_2(v_4-b)^{\gamma-1}$$

两式相比得

$$\frac{v_2-b}{v_1-b} = \frac{v_3-b}{v_4-b}$$

∴ 该物质卡诺循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

可见，工作于热源T_1与T_2之间的可逆机的效率总为$1 - \frac{T_2}{T_1}$，与工作物质无关，这正是卡诺定理所指出的。

6-9 （1）利用（6.7）式证明，对一摩尔范德瓦耳斯气体有

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

（2）由（1）证明：

$$u = u_0 + \int_{T_0}^{T} C_v dT + a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}\right)$$

（3）设C_v为常数，证明上式可写

$$u = u'_0 + C_v T - \frac{a}{v}$$

其中$u_0' = u_0 - C_v T_0 + \frac{a}{v_0}$

证：（1）对一摩尔物质，（6·7）式为

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

一摩尔范氏气体的物态方程为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

代入上式即得

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)\right]_v - p$$

$$= \frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$$

（2）视u为T、v的函数，由（1）得

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = C_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

积分上式

$$\int_{u_0}^{u} du = \int_{T_0}^{T} C_v dT + \int_{v_0}^{v} \frac{a}{v^2} dv$$

即得

$$u = u_0 + \int_{T_0}^{T} C_v dT + a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}\right)$$

（3）当C_v为常数

$$\int_{T_0}^{T} C_v dT = C_v T - C_v T_0$$

由（2）即得：

$$u = u_0 + C_v T - C_v T_0 + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v} = u_0' + C_v T - \frac{a}{v}$$

其中 $u_0' = u_0 - C_v T_0 + \frac{a}{v_0}$

6-10 设有一摩尔范德瓦耳斯气体，证明其准静态绝热过程方程为

$$T(v-b)^{\frac{R}{C_v}} = 常数$$

该气体的摩尔热容量C_v为常数

（提示：利用习题9的结果）

证： 上题给出

$$du = C_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

由（6·15）式及 $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ 得：

$$TdS = du + pdv = C_v dT + \frac{RT}{v-b}dv$$

由熵增原理知，可逆绝热过程中系统的熵不变，有

$$C_v dT + \frac{RT}{v-b}dv = 0$$

或 $$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v}\frac{dv}{v-b} = 0$$

已知$\frac{R}{C_v}$为常数，积分上式即得

$$T(v-b)^{\frac{R}{C_v}} = 常数$$

6-11 接上题，证明范德瓦耳斯气体准静态绝热过程方程又可写为

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{\frac{C_v+R}{C_v}} = 常数$$

证： 由一摩尔范氏气体的状态方程得

$$T = \frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)$$

代入上题结果

$$\frac{1}{R}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)(v-b)^{R/C_v} = 常数$$

由于R是常量，所以上式可写作

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{\frac{C_v+R}{C_v}} = 常数$$

6-12 证明：范德瓦耳斯气体进行准静态绝热过程时，气体对外作功为

$$C_v(T_1 - T_2) - a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

设C_v为常数

证：习题9给出，对摩尔范氏气体有

$$u = u_0 + \int_{T_0}^{T} C_v dT + a\left(\frac{1}{v_0}\right)$$

当范氏气体由状态（T_1、v_1）变到状态（T_2、v_2），内能由u_1变到u_2，而C_v为常数时，上式为

$$u_2 - u_1 = C_v(T_2 - T_1) + a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

绝热过程中，$Q = 0$，由热力学第一定律得

气体对外作的功

$$-A = u_1 - u_2 = C_v(T_1 - T_2) - a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

6-13 证明：对一摩尔服从范德瓦耳斯方程的气体有下列关系：

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}$$

（提示：）要利用范德瓦耳斯气体的如下关系：

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{v^3}}$$

证：习题9已证得，一摩尔范氏气体有

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$= C_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

视v为T、p的函数，有

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

所以，1摩尔范氏气体在无穷小等压（$dp = 0$）过程中，热力学第一定律可写为：

$$dQ = C_p dT = du + p dv$$

$$= C_v dT + \frac{a}{v^2} dv + \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) dv$$

$$= C_v dT + \frac{RT}{v-b} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

或 $$C_p - C_v = \frac{RT}{v-b}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

又 由 $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$ 可得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{v^3}}$$

代入上式即得

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}$$

6-14 若用范德瓦耳斯气体模型，试求在焦耳测定气体内能实验中气体温度的变化。设气体定容摩尔热容量C_v为常数，摩尔体积在气体膨胀前后分别为v_1、v_2。

解：当1摩尔范氏气体由（T_1、v_1）变到（T_2、v_2），而C_v为常数时，由9题结果知其内能的变化为：

$$u_2 - u_1 = C_V(T_2 - T_1) + a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) \quad (1)$$

焦耳自由膨胀实验中，$A = 0$，且气体向真空的膨胀过程极短暂，可认为气体来不及与外界热交换，$Q = 0$，由热力学第一定律得

$$u_2 - u_1 = 0$$

对于1摩尔范氏气体，由（1）式则得：

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{u_1}\right)$$

6-15 利用上题公式，求CO_2在焦耳实验中温度的变化。设气体的摩尔体积在膨胀前是$2.01 \cdot mol^{-1}$，在膨胀后为$4.01 \cdot mol^{-1}$。已知CO_2的摩尔热容量为$3.38R$，

$$a = 3.6 atm \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$$

解： 取$R = 8.2 \times 10^{-2} atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}$

利用上题公式并代入已知数据得

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) = -3.25K$$

负号表示范氏气体自由膨胀后温度降低。

6-16 对于一摩尔范德瓦耳斯气体，证明经节流膨胀后其温度的变化$T_2 - T_1$为

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R}\left[\left(\frac{2a}{v_2} - \frac{2a}{v_1}\right) - \left(\frac{RT_2 b}{v_2 - b} - \frac{RT_1 b}{v_1 - b}\right)\right]$$

设气体的摩尔热容量为常数。

证： 由9题结果，1摩尔范氏气体的内能为

$$u = u_0' + C_V T - \frac{a}{v}$$

由范氏气态方程 $(p+\frac{a}{v^2})(v-b)=RT$

得 $$pv=RT+pb-\frac{a}{v}+\frac{ab}{v^2}$$

则1摩尔范氏气体的焓为

$$h=u+pv=(C_V+R)T-\frac{2a}{v}+b(p+\frac{a}{v^2})$$

$$+u_0'=(c_v+R(T-\frac{2a}{v}+\frac{RTb}{v-b}+u_0'$$

当1摩尔范氏气体由状态（T_1、v_1）变到状态（T_2、v_2）时，其焓的变化为

$$h_2-h_1=(C_V+R)(T_2-T_1)-(\frac{2a}{v_2}-\frac{2a}{v_1})$$

$$+(\frac{RT_2b}{v_2-b}-\frac{RT_1b}{v_1-b})$$

气体节流膨胀前后焓不变，所以，令上式中 $h_2-h_1=0$ 即得1摩尔范氏气体节流膨胀后温度的变化，为

$$T_2-T_1=\frac{1}{C_V+R}[(\frac{2a}{v_2}-\frac{2a}{v_1})-(\frac{RT_2b}{v_2-b}$$

$$-\frac{RT_1b}{v_1-b})]$$

6-17　假设一摩尔气体在节流膨胀前可看作范德瓦耳斯气体，而在节流膨胀后可看作理想气体，气体的定容摩尔热容量C_V为常数。试用上述模型证明，气体节流膨胀前后温度的变化为

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{1}{C_V+R}(RT_1\frac{b}{v_1-b}-\frac{2a}{v_1})$$

试在T_1-v_1图上画出$\Delta T=0$的曲线（即转换温度曲线），

并加以讨论。

证：由上题证明知，1摩尔范氏气体节流膨胀前的焓为

$$h_1=(C_v+R)T_1-\frac{2a}{v_1}+\frac{RT_1b}{v_1-b}+u'_0$$

节流膨胀后的气体可视为理想气体，其1摩尔的焓为

$$h_2=u_2+p_2v_2=C_vT_2-C_vT_0+u_0+RT_2$$
$$=(C_v+R)T_2+u_0''$$

视二常数u_0'与u_0''相等，由于气体节流膨胀前后焓不变，所以

$$h_2-h_1=(C_v+R)(T_2-T_1)+\frac{2a}{v_1}-\frac{RT_1b}{v_1-b}$$
$$=0$$

解之，气体节流膨胀后温度的变化为

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{1}{C_v+R}\left(RT_1\frac{b}{v_1-b}-\frac{2a}{v_1}\right)\quad(1)$$

令上式$\Delta T=0$，即 $RT_1\frac{b}{v_1-b}-\frac{2a}{v_1}=0$

或 $$T_1=\frac{2a}{Rb}-\frac{2a}{R}\cdot\frac{1}{v_1}\quad(2)$$

以1摩尔氧为例，由表1—2，取$a=1.36\,atm\cdot l^2\cdot mol^{-2}$，$b=0.03183\ l\cdot mol^{-1}$，$R=0.082\,atm\cdot l\cdot mol^{-1}K^{-1}$，（2）式化为

$$T_1=1042-\frac{33.17}{v_1}\quad(3)$$

取各个不同的v_1值，可得相应的T_1值，列表如下：

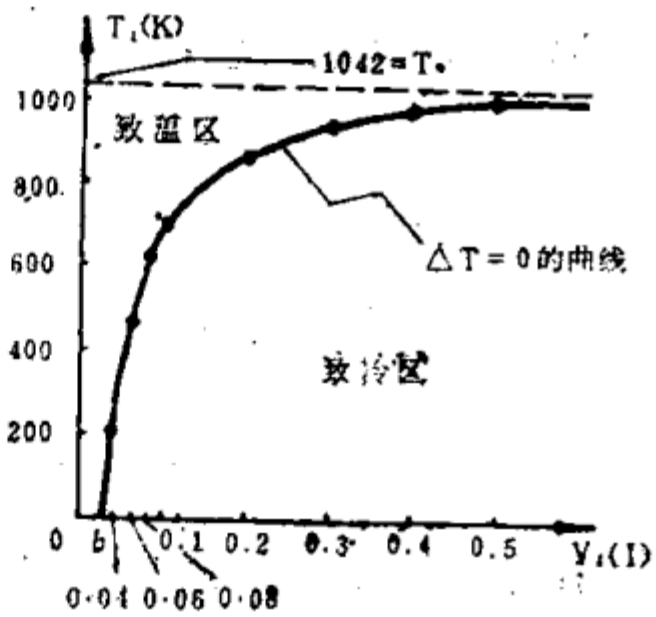
用描点法作出（3）式的图线——氧的转换温度曲线如下。

$V_1(I)$	b	0.04	0.06	0.08	0.1	0.02
$T_1(k)$	0	213	489	627	710	876
$V_1(I)$	0.3	0.4	0.5	1	10	100
$T_1(k)$	931	960	976	1009	1039	1041.7

对于本题模型的气体，当气体节流前的状态（温度、体积）：

1. 由图中曲线上的点表示时，气体节流膨胀后温度不变，不同的初始体积对应不同的转换温度。

2. 由图中曲线下方的点表示时，从（1）、（2）式知，气体节流膨胀后温度降低，对于氧气，显然，常温下节流温度降低。



题6—17图

3. 由图中曲线上方的点表示时，气体节流膨胀后温度升高（$\Delta T > 0$）

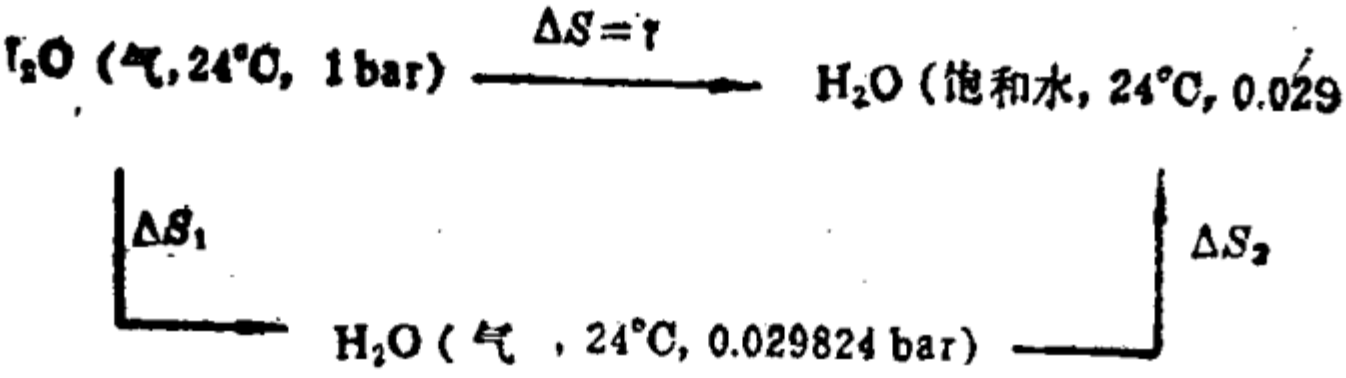
$\Delta T = 0$ 的曲线称为转换温度曲线

6-18 接上题，从上题作图来看，$T^\circ = \frac{2a}{Rb}$具有什么意义？（称T°为上转换温度）。若已知氮气 $a = 1.35 \times 100$ $atm \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}$，$b = 39.6 cm^6 \cdot mol^{-1}$，氦气$a = 0.033 \times 10^6$ $atm \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}$，$b = 23.4 cm^3 \cdot mol^{-1}$，试求氮

$KJ \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$

6-21　设有一摩尔的过冷水蒸气，其温度和压强分别为24℃和1bar，当它转化为24℃下的饱和水时，熵的变化是多少？计算时假定可把水蒸气看作为理想气体，并可利用上题数据。

（提示：设计一个从初态到终态的可逆过程进行计算，如图6—21。）



题6—21图

解：由提示，将实际过程的初、终态，看作通过两个可逆过程得到，并设中间状态为2，初终态分别为1、3。

先设计一个理想气体可逆等温膨胀降压过程，计算ΔS_1：

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{-A}{T}$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{M}{\mu} R T \ln \frac{p_1}{p_2}\right)$$

$$= \frac{1000}{18} \times 8.31 \ln \frac{1}{0.029824}$$

$$= 1.62 KJ \cdot K^{-1} \cdot Kg^{-1}$$

再设计一个可逆等温等压相变过程，计算ΔS_2，这已在上题算出：

$$\Delta S_2 = 8.23 KJ \cdot K^{-1} \cdot Kg^{-1}$$

由于态函数熵之差与过程无关，所以初，终的熵差为：

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1.62 + 8.23 = 9.85 KJ \cdot K^{-1} \cdot Kg^{-1}$，

6-22　根据第六章图6—18中空气的焓、熵图，对下列问题作出估算：（1）空气由$P_1 = 40atm$，$T_1 = 260K$，节流膨胀到$P_2 = 1atm$，温度降低多少？（2）若等熵膨胀到$P_2 = 1atm$，温度降低多少？试比较之

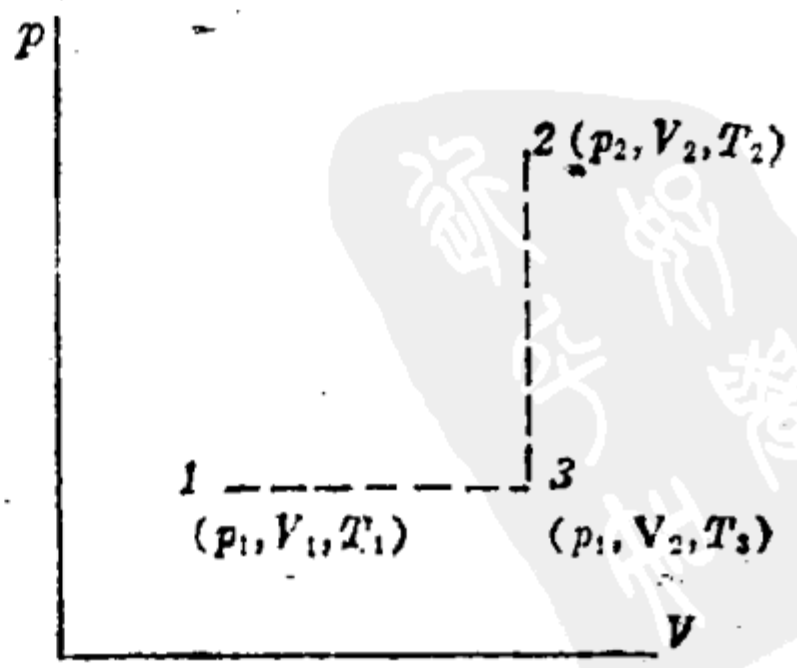
解：空气节流膨胀焓不变，在图6—18中，初态（P_1，T_1）的代表点所在的等焓线与$p_2 = 1atm$的等压线的交点即终态的代表点。它在图中对应的温度$T_2 = 250K$，所以温度的降低为：

$$T_1 - T_2 = 260 - 250 = 10K$$

（2）在图6—18中，初态（p_1、T_1）的代表点所在的等熵线与$p_2 = 1atm$的等压线的交点，即终点的代表点，它在图中对应的温度$T = 95K$，所以温度的降低为：

$$T_1 - T_2 = 260 - 95 = 165K$$

可见，过程（2）中温度降低较大，过程（1）是节流膨胀，过程（2）是绝热膨胀（可逆绝热过程熵不变）两过程压强的降落相同，由本题可知，在相同的压强降落下，绝热膨胀中的温度降落大于节流膨胀中的温度降落。



题6—23图

6-23　设有一摩尔理想气体从平衡态1变到平衡态2，（见图6—23）。试利用图中

气和氦气的上转换温度。

解：由上题图中可见，节流前某一体积的气体，只有初始温度在相应转换温度以下，节流后才可能降温；若气体节流前的温度高于 $T_{。}=\frac{2a}{Rb}$（图中氧气 $T°=\frac{2a}{Rb}=1042$）无论其初始体积为何值，其初始状态都不可能用曲线下方的点表示，即不可能通过节流膨胀降温，所以 $T°=\frac{2a}{Rb}$ 是转换温度的最高极限值，称上转换温度。不同的气体有不同的上转换温度。

下面，取 $R=82.1atm\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot k^{-1}$，分别计算氮气和氦气的上转换温度。

氮气

$$T°=\frac{2a}{Rb}=\frac{2\times1.35\times10^6}{82.1\times39.6}=830.5k$$

可见，氮气常温（室温附近）下节流可致冷。

氦气

$$T°=\frac{2a}{Rb}=\frac{2\times0.033\times10^6}{82.1\times23.4}=34.4k$$

可见，氦气常温下节流升温，欲通过节流致冷，至少应将其预先冷却到34.4k以下。

6-19　在焦耳测定气体内能的实验装置中，当开关未打开前，一边容器内盛有 n_A 摩尔的范德瓦耳斯气体，另一边容器内盛有 n_B 摩尔的同一种范德瓦耳斯气体，容器两边体积均为 V，初态温度均为 T_1，当开关打开后，设气体经历一绝热过程，最后这 n_A+n_B 摩尔的气体充满整个容器达到新平的衡态，求在这过程中气体温度的变化，设气体的 C_v

为常数。

解：开关打开后，两边气体各经历一绝热过程，而后相互达热平衡，设其平衡后的温度为 T_2，视两边气体为一个热力学系统，认为系统与外界（容器外）无热交换，又由于外界不对容器内的气体作功，由热力学第一定律知，系统的内能不变，即 $\Delta U = 0$。

利用 9 题结果，两部分气体在初终态内能的变化分别为

$$\Delta U_A = n_A (u_{2A} - u_{1A}) = n_A C_V (T_2 - T_1) + n_A a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{2V}\right)$$

$$\Delta U_B = n_B C_V (T_2 - T_1) + n_B a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{2V}\right)$$

$$\therefore \quad \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = C_v (T_2 - T_1)(n_A + n_B) + \frac{a}{2V}(n_A + n_B) = 0$$

解之，气体温度的变化为

$$T_2 - T_1 = -\frac{a}{2VC_V}$$

6—20　利用第五章习题14 的 数 据，计 算 在 24℃，0.029824 bar（饱和蒸气压）条件下水蒸气凝结为水时熵的变化。

解：对于态函数熵，可借助可逆过程计算系 统 在 给 定初、终态的熵差，考虑到系统在可逆等压过程中吸收的热量等于其焓的增加，利用第五章习题14的数据，可得

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{H_2 - H_1}{T}$$

$$= \frac{1}{273 + 24}(100.59 - 2545.0) = 8.23$$

虚线所示的可逆过程计算其熵的变化，并证明所得结果与（6.21）式计算的结果相同。设理想气体的摩尔热容量C^d和C_v均为常数。

解：1⟶3是可逆等压过程，3⟶2是可逆等容过程，借助此设想的可逆过程，可计算实际过程在初态1与终态2的熵差，为

$$\Delta S=\int\frac{dQ}{T}=\int_{T_1}^{T_3}\frac{C_p dT}{T}+\int_{T_3}^{T_2}\frac{C_v dT}{T}$$

$$=C_p\ln\frac{T_3}{T_1}+C_v\ln\frac{T_2}{T_3}$$

从等压及等容过程有

$$\frac{T_3}{T_1}=\frac{V_2}{V_1}\qquad\frac{T^2}{T_3}=\frac{p^2}{p_1}$$

$$\text{则 }\Delta S=C_p\ln\frac{V_2}{V_1}C_v\ln\frac{p_2}{p_1}\qquad(1)$$

下面证明（1）与（6.21）式结果相同。

对于1摩尔理想气体，并将$S^0=S'^0-C_p\ln T_0+R\ln p_0$（注意：此处教材上印刷有误）代入（6.21），考虑系统从初态1到终态2，则（6.21）式应为：

$$S_2=C_p\ln T_2-R\ln p_2-C_p\ln T_1+R\ln p_1+S_1$$

$$\text{或}\qquad\Delta S=C_p\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{p_2}{p_1}\qquad(2)$$

（1）式中的

$$C_p\ln\frac{V_2}{V_1}=C_p\ln\frac{\frac{RT_1}{p_2}}{\frac{RT_1}{p_1}}$$

$$= C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - C_P \ln \frac{p_2}{p_1}$$

∴（1）式为

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - C_P \ln \frac{p_2}{p_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

与(2)式相同　　得证

6-24　在一绝热容器中，质量为m，温度为T_1的液体和相同质量但温度为T_2的液体，在一定压强下混合后达到新的平衡态，求系统从初态到终态熵的变化，并说明熵增加，设已知液体定压比热为常数C_P。

解：两种不同温度液体的混合，是不可逆过程，它的熵变可用两个可逆过程的熵变之和求得。设$T_1 > T_2$（也可设$T_1 < T_2$，结果与此无关），混合后平衡温度T满足下式

$$m C_P (T_1 - T) = m C_P (T - T_2)$$

$$\therefore \quad T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

温度为T_1的液体准静态等压降温至T，熵变为

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T} \frac{m C_P dT}{T} = m C_P \ln \frac{T}{T_1}$$

温度为T_2的液体准静态等压升温至T熵变为

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T} \frac{m C_P dT}{T}$$

$$= m C_P \ln \frac{T}{T_2}$$

由熵的可加性，总熵变为：

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=mC_P\left(\ln\frac{T}{T_1}+\ln\frac{T}{T_2}\right)$$

$$=mC_P\ln\frac{T_2}{T_1T_2}=mC_P\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

因 $(T_1-T_2)^2>0$ 即 $T_1-2T_1T_2+T_2^2>0$

$$T_1^2+2T_1T_2+T_2^2-4T_1T_2>0$$

由此得 $(T_1+T_2)^2>4T_1T_2$

所以，$\Delta S>0$

由于液体的混合是在绝热容器内，由熵增加原理可见，此过程是不可逆的。

6-25　由第五章习题15的数据，计算一摩尔的铜在一大气压下，温度由300K升到1200K时熵的变化。

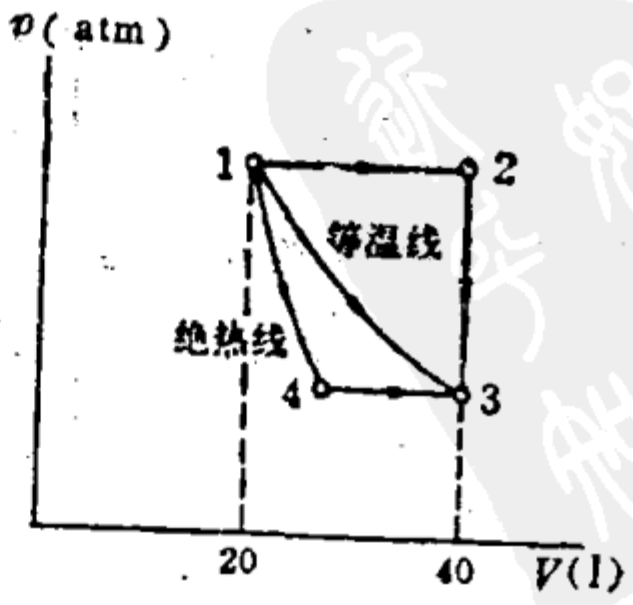
解：借助给定初、终态间的可逆等压吸热过程，计算熵的变化，并将第五章习题15的数据代入，有

$$\Delta S=\int\frac{dQ}{T}=\int\frac{C_Pd_T}{T}=\int_{300}^{1200}\frac{(a+bT)}{T}dT$$

$$=a\ln\frac{1200}{300}+b(1200-300)$$

$=37213J$。

6-26　如图6—26，一摩尔理想气体氢（$\gamma=1.4$）在状态1的参量为 $v_1=20$ l，$T_1=300K$；在状态3的参量为 $v_3=40$ l $T_3=300K$。图中1—3为等温线，1—4为绝热线，1—2和4－3均



题6—26图

为等压线，2—3为等容线，试分别由三条路径计算S_3-S_1：

（1）1—2—3；

（2）1—3；

（3）1—4—3

解：（1）由可逆路径1—2—3求$S_3—S_1$

$$S_3-S_1=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_P dT}{T}+\int_{T_2}^{T_3}\frac{C_V dT}{T}$$

$$C_P\ln\frac{T_2}{T_1}-C_V\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$=R\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln\frac{V_2}{V_1}=8.31\ln\frac{40}{20}$$

$$=5.76\,J\cdot K^{-1}$$

（2）由可逆路径1—3 求$S_3—S_1$

$$S_3—S_1=\int_1^3\frac{dQ}{T}=R\ln\frac{V_3}{V_1}=R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=5.76\,J\cdot K^{-1}$$

（3）由可逆路径1—4—3求$S_2—S_1$

由于1－4为可逆绝热过程，由熵增原理知$S_4-S_1=0$

$$\therefore S_3-S_1=S_4-S_3=\int_{T_4}^{T_3}\frac{C_P dT}{T}=C_P\ln\frac{T_3}{T_4}$$

从等压线4—3

$$\frac{T_3}{T_4}=\frac{V_3}{V_4}=\frac{V_2}{V_1}$$

从绝热线1—4　　$T_1V_1^{\gamma-1}=T_4V_4^{\gamma-1}$或

$$v_4 = v_1\left(\frac{T_1}{T_4}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = v_1\left(\frac{T_3}{T_4}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

则 $$\frac{T_3}{T_4} = \frac{v_2}{v_4} = \frac{v_2}{v_1}\left(\frac{T_3}{T_4}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

即 $$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

故 $$S_3 - S_1 = C_P \ln\frac{T_3}{T_4} = C_P\,\frac{\gamma-1}{\gamma}\,\ln\frac{v_2}{v_1}$$

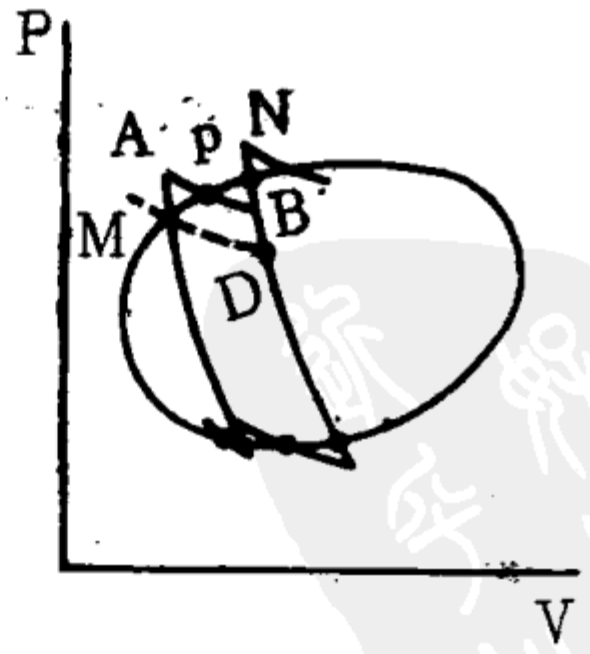
$$= \left(C_P - \frac{C_P}{\gamma}\right)\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$= (C_P - C_v)\ln\frac{v_2}{v_1} \quad R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$= 5.76\,J.K^{-1}$$

计算结果表明，沿三条不同路径所求得的熵变均相同，这反映了一切态函数之差与过程无关，仅决定于初、终态。

6-27 在第六章图6—12中，（李椿编“热学”中的图我们曾用一连串微小可逆卡诺循环去代替一任意可逆循环，如图6—27所示，设在一微小卡诺循环的APB段，系统吸收热量Q′而在任意循环的相应段MPN，系统吸收热量Q，试证明Q′—Q等于MAP的面积减去PNB的面积。由此可见，Q′—Q为二级无穷小量。



题6—27图

证：在图 6 —27中作辅助等温线MD，构成循环ABDMA，循环中，系统从等温线APB段吸热Q′，在等温线DM段放热Q_2，对外作的功则等于循环包围的面积，即

$$Q' - Q_2 = \text{面积ABDMA} \qquad (1)$$

又，在循MNDM中，系统在MPN段吸热Q，在等温线DM段放热Q_2，对外作的功等于循环包围的面积，即

$$Q - Q_2 = \text{面积MNDM} \qquad (2)$$

（1）式减（2）即得：

$$Q' - Q = \text{面积ABDMA} - \text{面积MNDM}$$

$$= \text{面积MAP} - \text{面积PNB}$$

视二相邻绝热线之间的等温线AB为一级无穷小量，则面积MAP与面积PNB的各边均为一级无穷小量，面积MAP与面积PNB均为二级无穷小量，所以，Q′－Q为二级无穷小量。

6-28 一实际制冷机工作于两恒温热源之间，热源温度分别为$T_1 = 400K$，$T_2 = 200K$。设工作物质在每一循环中，从低温热源吸收热量为200cal，向高温热源放热600cal。

（1）在工作物质进行的每一循环中，外界对制冷机作了多少功？

（2）制冷机经过一循环后，热源和工作物质熵的总变化（ΔS_b）是多少？

（3）如设上述制冷机为可逆机，则经过一循环后，热源和工作物质熵的总变化应是多少？

（4）若（3）中的可逆制冷机在一循环中从低温热源吸收热量仍为200cal，试用（3）中结果求该可逆制冷机的

工作物质向高温热源放出的热量以及外界对它所作的功。

解：（1）由热力学第一定律，外界对制冷机作的功为

$$A = Q_1 - Q_2 = 600 - 200 = 400\mathrm{cal} = 1672\mathrm{J}$$

（2）经一循环，工作物质又回到初态，熵变为零，热源熵变是高温热源熵变ΔS_1与低温热源熵变ΔS_2之和。所以，经一循环后，热源和工作物质熵的总变化为

$$\Delta S_b = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

$$= \frac{600}{400} - \frac{200}{200} = 0.5\mathrm{cal}\cdot\mathrm{k}^{-1} = 2.09\mathrm{J}\cdot\mathrm{k}^{-1}$$

（3）视工质与热源为一绝热系，若为可逆机，由熵增加原理知，整个系统的总熵变为零。即

$$\Delta S = 0$$

（4）由（3）知，对于可逆机

$$\Delta S = \frac{Q_1'}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\therefore \quad Q_1' = Q_2\frac{T_1}{T_2} = 200 \times \frac{400}{200} = 400\mathrm{cal}$$

$$= 1672\mathrm{J}$$

即工质向高温热源放出的热量。而外界对它作的功为

$$A = Q_1' - Q_2 = 400 - 200 = 200\mathrm{cal} = 836\mathrm{J}$$

计算结果表明，当热源相同，从低温热源取相等的热量时，可逆制冷机比实际制冷机所需的外功少。

6-29　接上题，（1）试由计算数值证明：实际制冷机比可逆制冷机额外需要的外功值恰好等于$T_1\Delta S_b$（T_1、ΔS_b见上题）。

（2）实际制冷机额外多需的外界功最后转为高温热源的内能。设想利用在这同样的两恒温热源之间工作的一可逆热机，把这内能中的一部分再变为有用的功，问能产生多少有用的功。

解：（1）实际制冷机所需之功为

$$A_1 = Q_1 - Q_2$$

可逆制冷机所需之功为

$$A_2 = Q_1' - Q_2$$

实际制冷机比可逆机所需的额外功为

$$\Delta A = A_1 - A_2 = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2)$$

$$= Q_1 - Q_1' = Q_1 - T_1\frac{Q_2}{T_2}$$

$$= T_1\left(\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}\right) = T_1\Delta S_b$$

（2）在热源T_1、T_2之间工作的可逆热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{200}{400} = 50\%$$

能产生的有用功为

$$A = \eta\Delta A = \eta T_1\Delta S_b$$

$$= 50\% \times 400 \times 0.5 = 100\text{cal} = 418\text{J}$$

6-30　如图6-30a，在边长为L的立方形盒内盛有单原子理想气体。设每一分子的质量为m。由量子力学可以证明，每一个分子的能量只能取下列一系列间断值ϵ：

$$\epsilon = \frac{(h/2\pi)^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

其中　　n_x、n_y、n_z = 1、2、3……，

$$(h/2\pi) = 1.054 \times 10^{-27}\text{erg}\cdot\text{S}$$

如图6—30b，取n_x、n_y、n_z为坐标轴，则在这图中每一组（n_x、n_y、n_z）对应于一个点，亦即分子的一种力学运动状态。试证明：

（1）在$\epsilon \leqslant E$内的点数（即状态数）为

$$\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

其中 $R^2 \equiv \left(\frac{L}{\pi(h/2\pi)}\right)^2 (2mE)$。（设E所对应的$n_x$、$n_y$、$n_z$数值很大）。

（2）在E和$E+\delta E$能量范围内的点数（即状态数）为

$$\frac{V}{4\pi^2(h/2\pi)^3}(2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E$$

由此可见，每一分子的力学运动状态数与体积V成正比。

证：（1）如图6—30b，以n_x、n_y、n_z为轴建立直角坐标系，构成三维坐标空间，每一组（n_x、n_y、n_z），表征分子的一种力学运动状态，对应于n_x、n_y、n_z坐标空间内的一个点（可称为分子运动状态的代表点）。

$\epsilon \leqslant E$即

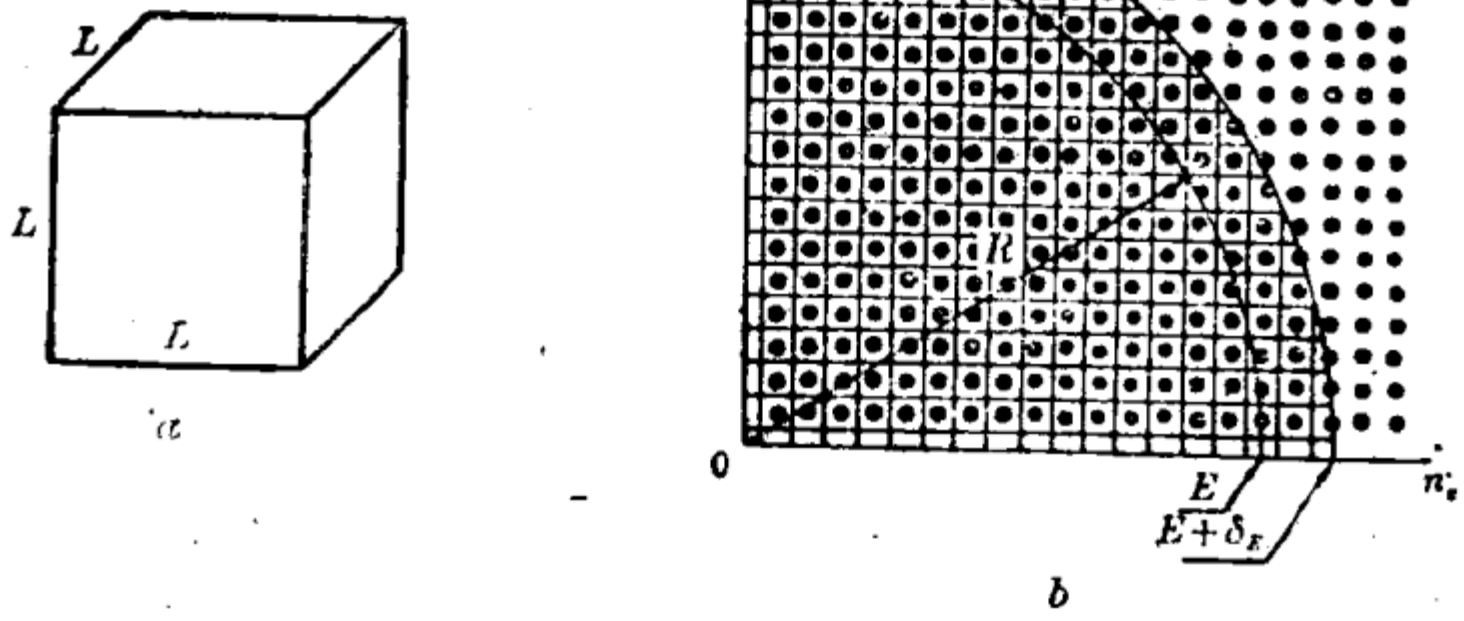
$$\frac{(h)/2\pi)^2\pi^2}{2m}\frac{}{L^2}(n^2_x + n_y{}^2 + n_z{}^2) \leqslant E$$

或 $$n^2_X + n^2_y + n^2_z \leqslant 2mE\frac{L}{\pi^2(h/2\pi)^2}$$

或 $$\sqrt{n^2_x + n_y{}^2 + n^2_z} \leqslant \sqrt{2mE\frac{L}{h^2/4}} = R$$

由于n_x、n_y、n_z只取正值，其坐标空间是全空间的

$\frac{1}{8}$，由上式可见，分子能量ϵ小于等于某一值E的所有可能的n_x、n_y、n_z的值，是在n_x、n_y、n_z坐标空间中以R为半径的$\frac{1}{8}$球内，即使$\epsilon \leqslant E$的所有可能的n_x、n_y、n_z的值在n_x、$n_y n_z$坐标空间中占据的体积为：



题6—30图

$$\Sigma(E) = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

其中 $R^2 = mE\ \frac{L}{h^2/4}$

将n_x、n_y、n_z坐标空间划分为若干边长为 1 的立方体小格，如图 6 －30b所示，由于n_x、n_y、n_z的值只取正整数，则每一个分子运动状态的代表点在坐标空间占据的体积等于单位立方体小格的体积。

所以，在$\epsilon \leqslant E$内的点数（即状态数）为

$$\frac{1/8(4/3\pi R^3)}{1}=\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

（2）使ϵ在E—E+δE之间的所有可能的n_x、n_y、n_z的值在坐标空间中占据的体积为

$$\Sigma(E+\delta E)-\Sigma(E)=\frac{d\Sigma(E)}{dE}\delta E$$

$$=\frac{d}{dE}\left[\frac{1}{8}\times\frac{4}{3}\pi\left(2mE\frac{L^2}{h^2/4}\right)^{3/2}\right]\delta E$$

$$=\frac{L^3}{4\pi^2(h/2\pi^3)}(2m)^{3/2}E^{\frac{1}{2}}\delta E$$

$$=\frac{V}{4\pi^2(h/2\pi)^3}(2m)^{3/2}E^{\frac{1}{2}}\delta E$$

其中$V=L^3$，为气体的体积

而每一分子运动状态的代表点在n_x、n_y、n_z坐标空间内占据的体积为1个单位体积（1个小格）。

所以，在E—E+δE能量范围内的点数（即状态数）为

$$\frac{V}{4\pi^2(h/2\pi)^3}(2m)^{3/2}E^{\frac{1}{2}}\delta E$$

可见，每一分子在某一能量值附近所可能有的力学状态数与气体体积成正比。

第七章 固 体

一、思 考 题

7·1 何谓晶面、晶棱与顶点?

答：晶体都是由若干个平面围成的凸多面体，这些平面称晶面。晶面的交线称为晶棱。晶棱的汇集点称为顶点。

7·2 Nacl晶体的外形可以是立方体；也可以是八面体或立方和八面混合体，这些不同的外形有什么共同的特点?

答：Nacl晶体不管外形是立方体、八面体或立 方和八面混合体，其共同特点是各晶面间夹角都是90°，即遵 从 晶面角守恒定律。

7·3 晶体有哪些宏观特性?

答：晶体都有一定的熔点。单晶体还具有规则外形、各向异性，多晶体则不具有。

7·4 说明单晶体，多晶体和非晶体的主要区别。

答：是否外形规则，各向异性，是单晶体和多晶体的主要区别。有无一定的熔点，是晶体和非晶体的主要区别。

7·5 说明下列物理量的意义：（1）平移周期；（2）原胞；（3）点阵常数；

答：从点阵中任何一个结点出发，向任何方向延展，经过一定距离后，如遇到另一结点，则经过相同距离后，必遇到第三个结点，如此等等，这种距离称为平移周期。不同方向上两结点间的距离是不同的，故不同方向上的平移周期不

同。

（2）以结点为顶点，边长等于平移周期的平行六面体作为一个基本的几何单元，它的重复排列可以形成整个点阵，这种几何单元称为原胞。

（3）原胞各边的尺寸就是点阵常数。它总是等于平移周期的。

7·6 根据什么原则去选择原胞？以体心立方和面心立方为例说明这点。

答：一般说，选择原胞的原则是能反映晶体的特性。例如在面心立方点阵和体心立方点阵的情形下，可以分别取以顶点到面心连线为边所形成的菱面体；和以顶点到体心连线所形成的菱面体作为原胞，这时原胞体积虽小，能反映周期性的特征，但却不能反映出立方晶系的全部对称性，而以面心和体心上有结点的立方体作为原胞，就能反映出晶体的这种特殊的对称性。

7·7 说明七个晶系和十四种空间点阵的特点。

答：见《热学》P_{265}、P_{266}表7—1和图7—9。

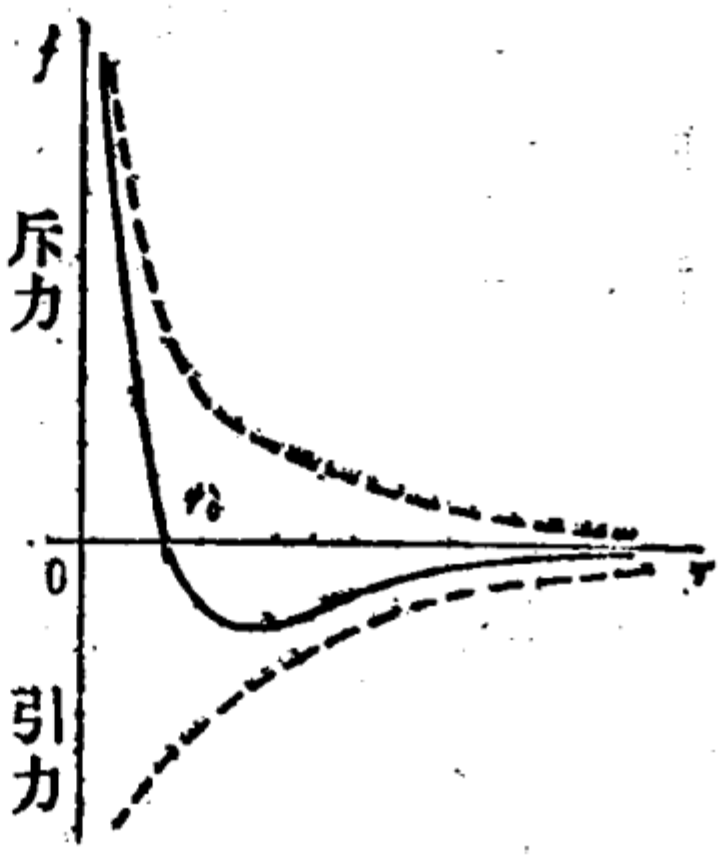
7·8 化学键主要有哪四种类型？说明这四种化学键的特点。

答：主要有离子键、共阶键、范德瓦耳斯键和金属键四种类型。离子键是正、负离子结合在一起的静电力，作用很强，因此离子晶体具有高的熔点，低的挥发性和大的压缩模量；共价键是共有电子对而产生的结合力，作用很强，故原子晶体硬度大，熔点高，导电性低，挥发性低；范德瓦耳斯键是粒子间的吸引力，作用很弱，故分子晶体硬度小，熔点低，易于挥发；金属键是正离子和电子气之间的作用力，其

作用可以很强，金属键无方向性，靠金属键组成的晶体是金属，具有高的熔点和硬度，导热导电性好，低的挥发性。

7·9　结合力有什么普遍特征？

答：结合力可分为斥力和引力两部分〔如图〕当粒子间距离为r_0时，斥力和引力抵消，合力为零。粒子处于平衡位置；当$r>r_0$时，$f_{斥}<f_{引}$，粒子间表现为引力；当$r<r_0$时$f_{斥}>f_{引}$，粒子间表现为斥力。图中实线为粒子间作用力与两粒子间距离的依赖关线。



题7·9图

7·10　相互作用能E_p可以写成什么形式？

答：粒子间的相互作用能有斥力引起的作用能$\frac{A_m}{r^m}$，引力引起的作用能$-\frac{A_n}{r^n}$，故作用能可写作：$E_p=\frac{A_m}{r^m}-\frac{A_n}{r^n}$。

7·11　何谓结合能？怎样由相互作用能E_r求结合能的数值。

答：粒子在平衡位置即$r=r_0$时的相互作用能就是晶体的结合能。由E_p求结合能的方法参《热学》P_{278}〔例题3〕。

7·12　对离子晶体来说，说明吸引能的幂指数n等于

1。

答： 对离子晶体来说，其引力是正负离子的静电力，一般遵从库仑定律 $F = k \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$，两离子之间的作用能等于把其中一个离子从无穷远处移到距另一粒子为r时静电力所做的功，即 $E_P = \int_{\infty}^{r} F \cdot dr = k \cdot e_1 \cdot e_2 \left(-\frac{1}{r}\right) \Big|_{\infty}^{r}$

$= -k \cdot \frac{e_1 e_2}{r}$。这就是正负离子的吸引能，与 $-\frac{A_n}{r^n}$ 比较知 $n = 1$。

7·13 何谓马德隆常数？以一维点阵为例说明求它的方法。

答： 由晶体结构所决定的常数称为马德隆常数。对一维点阵，除靠近两端的少数离子外，其他离子与周围离子相互作用的情形都相同。选择其中任一正离子A。考虑它与其余离子的静电相互作用能量，对一侧方向上最近一个负离子作用能为：$\phi_1 = -k \cdot \frac{e^2}{r^1}$（$k = 9 \times 10^9$ 牛顿·米^2/库仑^2），同侧第一个正离子作用能 $\phi_2 = k \cdot \frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{2}\phi_1$ 这样依次求出它与其它离子的作用能，最后求出A。离子与所有其余离子的静电相互作用能量，必是ϕ_1的常数倍，这个倍数就是马德隆常数，参《热学》P_{275}〔例题2〕。

7·14 怎样由绝热压缩系数的观测值，求离子晶体排斥能的幂指数m？

答： 参《热学》P_{279}〔例题4〕。

7.15 从微观上定性说明晶体的弹性。

答：晶粒之间的作用是斥力和引力两部分，在晶体不发生形变时，晶粒间距离为点阵常数r_0，当晶体发生形变，晶粒间距离$r>r_0$时，即晶体受拉伸形变时，晶粒间作用力$f_{引}>f_{斥力}$，晶粒间表现为引力，晶粒只在这引力作用下就恢复到原平衡位置，粒子间距离变小，宏观上形变消失，同理晶体在发生压缩形变和切变时，粒子间距离改变，产生相应的粒子作用力，在粒子作用力下，粒子恢复到平衡位置，使形变消失。故弹性的存在来源于粒子间的作用力。

7.16 何谓杜隆——珀替定律？它的适用范围如何？

答：固体的摩尔热容量C是每一摩尔固体的温度升高（或降低）1℃时增加（或减少的）振动能量。即

$$C=\frac{du_0}{dT}=3R=25J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

这称杜隆——珀替定律。这个定律只适应于充分高的温度，这里应当说明：某一温度是否可以认为充分高，对不同晶体是不同的，如Al，C_v等金属，室温就可以认为充分高，对金刚石1000℃时才能认为充分高。

7.17 热缺陷有哪几种基本类型？热缺陷的数目与温度有什么样的关系？

答：热缺陷有填隙粒子和空位两种基本类型。由于温度越高，晶体中粒子的热振动越剧烈，而热缺陷是由较高热振动能量的粒子脱离平衡位置形成的，所以，温度越高，晶体中热缺陷的数目越多，并且随温高升高按指数规律增加，其定量关系见式（7、1）与（7、2）。

7.18 如何从微观上说明固体中扩散的宏观规律？扩散

系数和温度有什么关系？怎样说明？

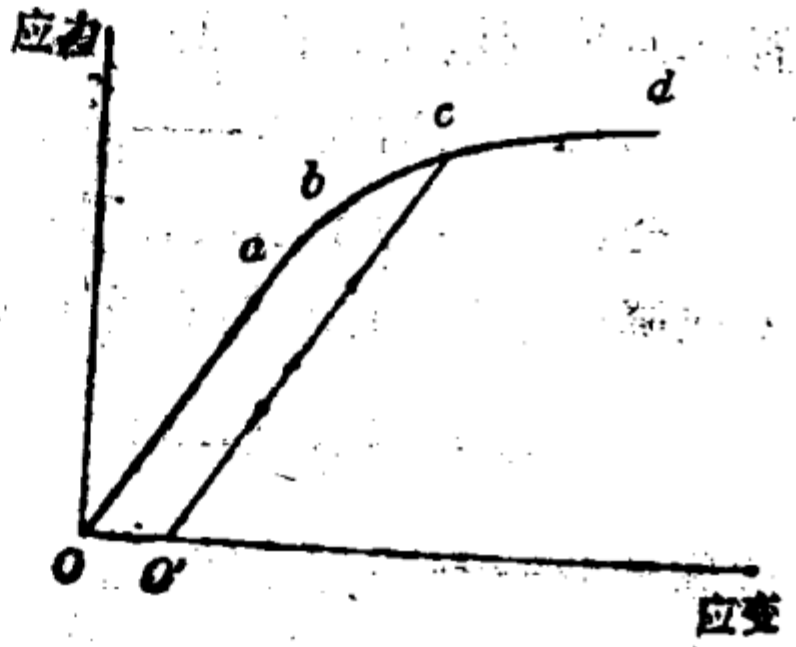
答：由于热缺陷的存在和运动，使固体中的粒子能从一处移向另一处，这便是宏观上的扩散现象。扩散系数随温度升高按指数规律增大。原因是，温度越高，热缺陷的数目越多，热缺陷的运动越剧烈；而一定温度下，结点上粒子脱离原位的几率即热缺陷产生的几率，决定于玻耳兹曼分布律。

7.19 说明下列名词的物理意义：

（1）比例极限；

（2）弹性极限；

（3）强度极限。



题7·19图

实验指出，在应力不太大时，应力与物体的应变成正比，即遵从虎克定律，称使虎克定律能适用的上限应力为比例极限。在大于比例极限的某一应力范围内，虽应力与应变不成正比，还是弹性形变，但当应力增大到某一值，物体将发生范性形变，称使物体尚能发生弹性形变的上限应力（或使物体刚能发生范性形变的应力）为弹性极限。在应力大于弹性极限后，物体发生范性形变，但当应力增大到某一值，物体将发生断裂，称使物体刚发生断裂的应力为该物体的强度极限。

物体在外力拉伸下开始发生变形直到断裂为止的整个过程中，应力与应变的实验关系曲线如图7·19所示，a、b、d三点对应的应力分别为比例极限、弹性极限、强度极限。

7.20 何谓加工硬化？用应力应变曲线加以说明。

答：加工后物体硬度增加的现象称为加工更化。由上题图7·19可见，当应力超过弹性极限b而达某一点c后，减小并撤除外力，物体将沿co′变化，最后留下剩余变形00′。而当再加工时，应力与应变将沿o′c变化只有达到和c点相应的应力，物体才开始发生范性形变，显然，使物体开始发生范性形变的应力增大了（相对于b点），即物体的硬度增加了。

7.21 晶体的范性形变有几种主要形式？说明与这些主要形式有关的理论。

答：晶体发生范性形变主要有滑移方式和孪生方式两种。滑移是位错这一缺陷在晶体中传播运动后的结果，参见《热学》图7—32。而孪生形变后（及孪生过程中），形变部分粒子的排列和未形变部分相对于某一晶面成镜面对称。

二、习 题

7-1 立方点阵的点阵常数为a，在体心立方点阵情况下，求：

（1）原胞的体积；

（2）原胞的结点数；

（3）最邻近结点间距离；

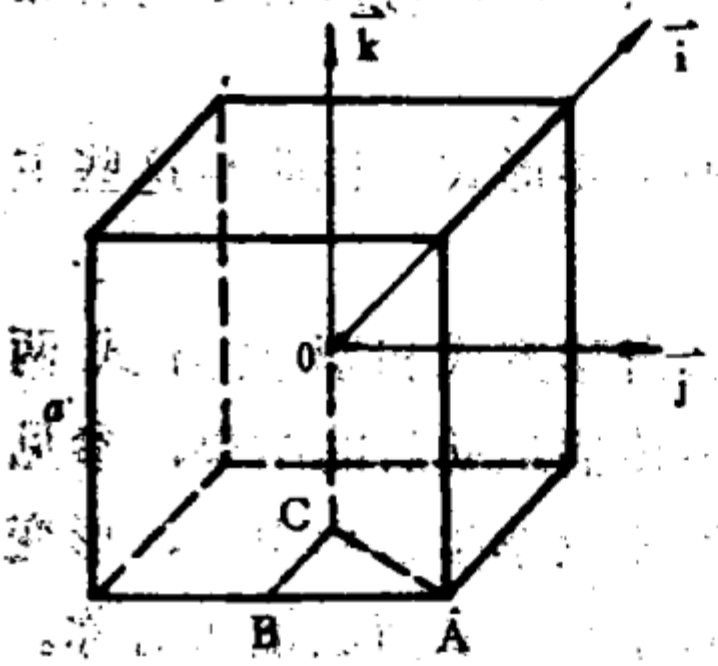
（4）最邻近结点的数目；

（5）以顶心到体心连线为边所形成的菱面体（图7—16）作为原胞，此原胞的体积和包含的结点数。

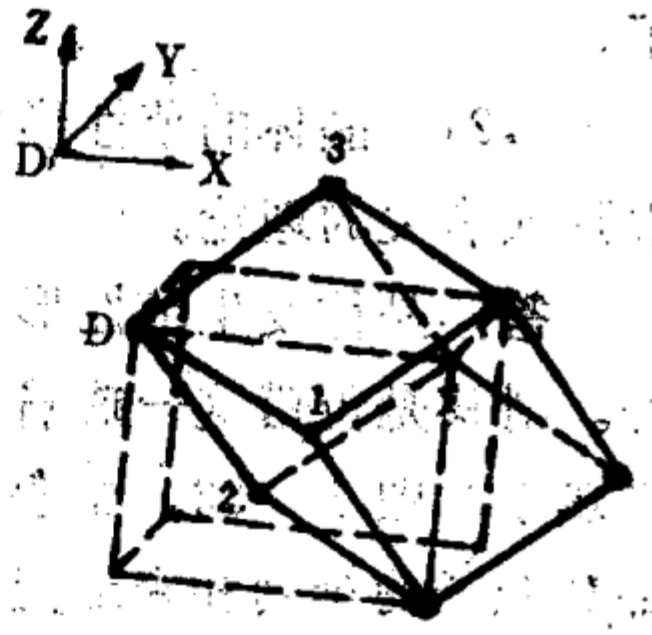
解：（1）体心立方原胞的体积为a^3，如图所示。

（2）原胞有8个顶点，共有8个结点，但每个结点为8个原胞所共有，每个顶点的结点只有1/8属于该原胞，因此顶点上的结点只有1个属于该原胞。另外，体心有一个结点。故体心立方原胞的结点数为2。

（3）最邻近结点之间的距离为顶点到邻近体心之间的距离，以A表示任一顶点，0表示体心，如图7—1(a)



(a)



(b)

题7—1图

$$AO=\sqrt{OC^2+AC^2}$$

$$=\sqrt{OC^2+BC^2+AB^2}$$

$$=\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2}$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}a$$

即最邻近结点间的距离

（4）以体心结点为坐标原点（0、0、）如图7—1(a)，最邻近的8个结点的坐标为

$$\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right),\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$$

$$\left(-\frac{a}{2},-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right),\left(\frac{a}{2},-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$$

$$\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},-\frac{a}{2}\right),\left(-\frac{a}{2},\frac{a}{2},-\frac{a}{2}\right)$$

$$\left(-\frac{a}{2},-\frac{a}{2},-\frac{a}{2}\right),\left(\frac{a}{2},-\frac{a}{2},-\frac{a}{2}\right)$$

（5）以这种方式形成的菱面体称固体物理学原胞，是空间点阵的最小几何重复单元，结点都在顶点上，如图7—1(b)所示。若取D点为坐标原点，则菱面体三条边的端点的坐标分别为

$$1\left(\frac{a}{2},-\frac{a}{2},-\frac{a}{2}\right)$$

$$2\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},-\frac{a}{2}\right)$$

$$3\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$$

根据平行六面体的体积公式，求得菱面体的体积为

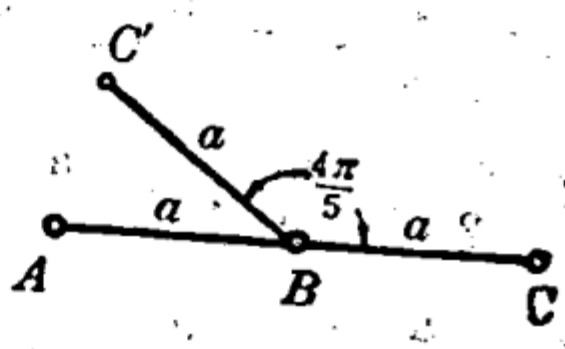
$$V=\begin{vmatrix}\frac{a}{2},&-\frac{a}{2},&-\frac{a}{2}\\ \frac{a}{2},&\frac{a}{2},&-\frac{a}{2}\\ \frac{a}{2},&\frac{a}{2},&\frac{a}{2}\end{vmatrix}=\frac{a^3}{2}$$

此原胞的结点数为 $8\times\frac{1}{8}=1$

7-2　n重旋转对称指的是，晶体绕旋转轴转动 $2\pi/n$ 后

晶体与自身完全重合这种对称性，证明一个晶体不可能有五重旋转对称。

提示：设a为点阵最小的平移周期，A、B、C为三个相邻结点，如图7—2所示。使晶体绕通过结点B并垂直于纸面的旋转轴逆时针方向转过$2\times\frac{2}{5}\pi$角度，这时C点转到C′点的位置。如晶体有五重旋转对称，因要使晶体经旋转$\frac{4\pi}{5}$后能与自身完全重合，那么C′点必须是结点，证明AC′<a。



题7—2图

证：若晶体有五重旋转对称性，则晶体绕通过结点B并垂直于纸面旋转轴逆时针方向转过$\frac{4}{5}\pi$后，结点C到达C′，C′仍为结点。则结点A到C′的距离AC′应与点阵最小的平移周期a相等，即AC′=a，则BC′和AB的夹角应为$\frac{\pi}{3}$，但现$\angle ABC'=\frac{1}{5}\pi<\frac{1}{3}\pi$

∴ AC′<a 故晶体不可能有五重旋转对称。

7-3 证明一个晶体不可能有七重旋转对称。

证法同上题。

不过现在$\angle ABC'=\pi-\frac{2}{7}\pi\times 3=\frac{\pi}{7}$

∴ AC′<a

故晶体不是七重旋转对称。

7-4　由例题2中讨论知，离子晶体的相互作用能为

$$E_P = \frac{A'_m}{r^m} - \frac{A_n}{r^n} = N\left(\frac{a_m}{r^m} - \frac{\alpha e_1 e_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$$

已知对NaCl来说，$m = 9.4$，$\alpha = 1.75$，$e_1 = e_2 = e$，并知平衡状态时相邻离子间距离为$r_0 = 2.81\,\text{Å}$，求常数a_m的值

解：当$r = r_0$时，E_p应取极小值，有：

$$\left.\frac{dE_P}{dr}\right|_{r=r_0} = N\left(\frac{-m a_m}{r_0^{m+1}} + \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}\right) = 0$$

$$a_m = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m} r_0^{m-1}$$

代入数据得

$$a_m = 2.50 \times 10^{-109}\,\text{J}\cdot\text{m}$$

其中$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \times 10^9$牛顿·米^2/库仑^2

7-5　已知NaBr晶体在平衡状态时相邻两离子间距离为$r_0 = 2.98\,\text{Å}$，马德隆常数$\alpha = 1.75$，排斥能幂指数$m = 9.6$，求NaBr的结合能。

解：NaBr晶体和NaCl晶体相互作用能的形式相同，

即$E_P = N\left(\frac{a_m}{r^m} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$

由$\left(\frac{dE_P}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$

得$a_m = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m} r_0^{m-1}$

晶体不受外力作用时，两相邻离子间距离$r = r_0$，此时相互作用能最小，其值就是晶体的结合能E_{P_0}。

故$E_{P_0} = N\left(\frac{a_m}{r_0^m} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right)$

$$= N\left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}\cdot\frac{r_0^{m-1}}{r_0^m}-\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right)$$

$$= \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(\frac{1}{m}-1\right)$$

若是1摩尔NaBr则$N = N_A = 6.02\times10^{23}$，将$r_0 = 2.98\text{Å} = 2.98\times10^{-10}$m，$\alpha = 1.75$，$m = 9.6$代入上式得：

$$E_{P_0} = -7.25\times10^5(\text{J/mol})$$

故1摩尔NaBr晶体的结合能为7.25×10^5焦耳。

7-6　已知kCl晶体在平衡状态时相邻两离子间距为$r_0 = 3.14\text{Å}$，马德隆常数$\alpha = 1.75$，绝热压缩系数为$K_S = 4.8\times10^{-11}\text{m}^2/\text{N}$，求kCl晶体排斥能的幂指数m。

解：因为kCl晶体的结构和NaCl相似，故由《热学》P_{278}〔例题4〕得公式：$m = 1+\frac{18r_0^2}{K_S\alpha}\cdot\frac{4\pi\in_0 r_0^2}{e^2}$

代入数据得

$m = 10.1$　　式中　$4\pi\varepsilon_0 = \frac{1}{9\times10^9}$库仑^2/牛顿·米^2。

7-7　在排斥势不变的情形下，使离子的电荷加倍，问

（1）点阵常数发生什么变化？

（2）绝热压缩系数发生什么变化？

（3）结合能发生什么变化？

解：（1）由$E_P = N\left(\frac{\alpha_m}{r^m}-\frac{\alpha e_1\cdot e_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$知离子间的排斥势能$E_P' = N\frac{a_m}{r^m}$在平衡状态时$r = r_0$，则$E'_{P_0}$

$$= \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m r_0}$$〔$r = r_0$时　$a_m = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}r_0^{m-1}$参$P_{278}$〕由

此知当e加倍时，要保证E_P'。不变，r_o必须增加为$4r_o$。即点阵常数要增加为4倍。

（2）由P_{27}〔例题4〕知

$$K_S = \frac{72\pi\varepsilon_o r_o^4}{\alpha e^2(m-1)}$$

当电荷加倍时，即$e' = 2e$，由（1）知$r_o' = 4r_o$

$$\therefore \quad K_S' = \frac{72\pi\varepsilon_o(4r_o)^4}{2(2e)^2(m-1)} = 64K_S$$

即绝热压缩系数要增加为64倍。

（3）由第5题知，结合能可写作

$$E_{Po} = \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(\frac{1}{m} - 1\right)$$

当$e' = 2e$　$r_o' = 4r_o$时

$$E'_{Po} = \frac{N\alpha(2e)^2}{4\pi\varepsilon_o \cdot 4r_o}\left(\frac{1}{m} - 1\right) = E_{Po}$$

即结合能不变。

7-8　由于平衡位置附近相互作用能曲线的不对称性，可以设相对平衡位置（在这个位置时$E_P = -E_{Po}$）的势能为

$$V(x) = E_P - (-E_{Po}) = E_P + E_{Po} = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

式中x表示离开平衡位置的位移，利用玻尔兹曼分布律，在小位移的情形下，证明位移x的平均值$\overline{x}$为

$$\overline{x} = \frac{3KTg}{4c^2}$$

从而说明$\overline{x}$与温度T成正比，即说明了热膨胀现象

提示：

$$\overline{X}=\frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-V(X)/KT}\cdot dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-V(X)/KT}\cdot dx}$$

求积分时可以将指数函数用幂级数展开，在考虑小位移的情况下只取前几项就可以了。

解：因为x很小，故 $V(x)=cx^2-gx^3-fx^4$

$\doteq cx^2-gx^3$、现对 $\overline{X}$ 中的分子、分母分别积分

分子 $\int_{-\infty}^{\infty} Xe^{-V(X)/KT}\cdot dx$

$$=\int_{-\infty}^{\infty} x\cdot\left[e^{-cx^2/KT}\cdot e^{gx^3/KT}\right]\cdot dx$$

$$\because\ e^{gx^3/KT}\approx 1+\frac{g}{KT}x^3$$

$$\therefore\ \text{分子}=\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-cx^2/KT}\left(1+\frac{g}{KT}x^3\right)\cdot dx$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-cx^2/KT}\,dx$$

$$+\frac{g}{KT}\int_{-\infty}^{\infty} x^4e^{-cx^2/KT}\,dx$$

由《热学》P_{104}附录3—1积分表得：

$$\text{分子}=\frac{3g}{4KT}\sqrt{\frac{\pi(KT)^6}{C^5}}$$

同理：

$$\text{分母} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-cx^2/KT}\left(1+\frac{g}{KT}x^3\right)dx$$

$$= \sqrt{\frac{\pi KT}{C}}$$

$$\therefore \quad \overline{X} = \frac{3g}{4KT}\sqrt{\frac{\pi(KT)^5}{C^5}} \Big/ \sqrt{\frac{\pi KT}{C}}$$

$$= \frac{3KTg}{4C^2}$$

7-9 已知将一个钠原子从钠晶体的内部移到表面上所需要的能量为$u' = 1ev$，

（1）计算室温（300K）下空位的数目占粒子总数的百分比；

（2）如邻近空位的钠原子跳到空位上去所需要的能量为

$$\Delta u' = 0.5ev$$

原子的振动频率为$10^{12}S^{-1}$相邻两钠原子之间距离为 3.71Å 计算室温下钠的扩散系数。

解：（1）由题知：$u' = 1ev$，$KT = 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 4.14 \times 10^{-21}J$

由(7.1)式求得：

$$\frac{n'}{N} = e^{-\frac{u'}{KT}} = e^{-1.6\times10^{-19}/4.14\times10^{-21}}$$

$$\doteq e^{-40} \doteq 1.64 \times 10^{-17}$$

为空位数目与粒子总数之比。

（2）自扩散系数

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{\delta^2}{\tau_0} \cdot e^{-\varepsilon/KT}$$

由空位移动进行扩散的D为：

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{\delta^2}{\tau_0} e^{-\varepsilon'/KT}$$

其中$\varepsilon' = u' + \Delta u' = (1 + 0.5)ev = 2.4 \times 10^{-19}$J

$KT = 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 4.14 \times 10^{-21}$J,

$\frac{1}{\tau_0} = 10^{12}/s$

$\delta = 3.71 \times 10^{-10}$ 代入计算得：

$D = 1.53 \times 10^{-33}$米^2/秒

第八章 液 体

一、思 考 题

8·1 说明液体分子的排列情况和热运动情况。

答：液体分子的排列具有近程有序，远程无序的特点。

近程有序是指，液体分子在一个微小区域内（线度与分子间距离同数量级），在一个短暂时间中，排列具有一定的规则性。

远程无序是指，在整体上，各个小区域的排列完全无序，毫无规则。（宏观上表现为液体的各向同性）。

液体分子的热运动具有定居振动和迁居位移两种方式。

定居振动是指，在一个短暂的时间内，液体分子在一定的平衡位置附近作微小振动。

迁居位移是指，经一短暂时间后，液体分子将转移到新的平衡位置上去振动，从而液体分子可在整个体积内移动。（宏观上表现为液体的流动性）。

液体分子排列和热运动的这种特点，是由于液体分子间的平均距离的数量级仍与固体的相同（10^{-10} m），但毕竟大些，液体分子间相互作用力的数量级也仍与固体的相同，但毕竟弱些。

8·2 为什么说定居时间t的大小既体现了分子力的作用，又体现了热运动的作用？

答：液体分子定居振动的时间长短不一，但在一定的温

和度压强下，各种液体都有其一定的平均值，称为定居时间τ。分子排列越紧密，分子间的相互作用力就越大，分子就越不易移动，τ就越大；温度愈高，分子热运动愈剧烈，分子较易移动，τ就愈小。因而，定居时间τ的大小，既体现了分子力的作用，又体现了热运动的作用。

8·3　液晶的特点是什么？它存在于什么温度范围内？它有哪三种类型？各有什么特点和应用？

答：液晶是处在固态和液态之间的过渡状态的物质，其分子排列有特殊取向，从而具有特殊的性质。液晶的力学性质象液体具有流动性；光学性质象晶体，各向异性；液晶对各种外界因素（如热、电等）的微小变化很敏感，很小的外界能量就能使其结构发生变化，从而使相应的功能发生变化。

液晶的存在温度T有一定的范围，$T_1 < T < T_2$，下限T_1称为熔点，低于熔点时凝成晶体，上限T_2称为清亮点，温度高于清亮点，液晶熔成液体。

液晶有三种类型。

1．向列型液晶：分子呈棒状，沿上下方向整齐排列。原来透明的液晶，加电压时不透明，这现象称动态散射，是一种电光效应。利用这一效应可以制作各种显示器件。

2．胆甾型液晶：分子成层排列成螺旋结构，其螺距对温度非常敏感，随着温度的变化可以有选择性地反射光，称温度效应。利用这种效应，可以探测微电子学中的热点（短路处），检查致冷机的漏热，诊断疾病等。

3．近晶型液晶：分子呈棒状，排列成层，层间距离可变动，排列的有序程度和晶体相近。

8.4　在熔解前后，固体热容量与液体热容量相差很少这一事实说明什么问题？

答：说明液体中分子热运动的主要形式也是热振动，因为热容量是由分子热运动所决定的。

8·5　液体的热膨胀系数与温度有什么关系？与压强有什么关系？

答：液体的热膨胀系数随温度的升高而增大，随压强的增大而减小。

8·6　说明液体中热传导的机构。

答：液体中热传导机构和固体相似，是靠热振动之间的相互联系，将热运动能量逐层传递的，热传导系数很小。但熔融的金属因有电子气导热，导热系数很大，且与导电率成正比。

8·7　为什么液体中物质的扩散系数随着温度的升高增加得很快？

答：液体的扩散系数一般很小。但随着温度的升高，液体分子热运动剧烈程度愈大，定居时间τ愈小，分子迁居位移愈频繁，导致扩散加快。定量看，可从（8·4）式：

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta W}{KT}}$$

随着温度T的升高，扩散系数D按指数规律增大。式中D_0是与温度关系不大的系数。

8·8　为什么液体的粘滞系数和温度的关系与气体截然不同？

答：由（4·8）式

$$\eta_{气}=\frac{1}{3}\rho\overline{v}\overline{\lambda}=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4Km}{\pi}}\frac{T^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\propto\sqrt{T}$$

可见，气体的粘滞系数随温度升高而增大，这是由于，粘滞现象是各气层流速不同时气体内定向动量输运的结果，随着温度的升高，分子热运动加剧，通过平行于流速的某截面，单位时间内，不同流速的两气层之间交换的分子对数增加，使输运的定向动量增加，导致粘滞系数增大。

而液体，由（8·5）式

$$\eta=\eta_0 e^{\frac{|\Delta W}{KT}}$$

可见，液体的粘滞数η随温度的升高按指数规律减小。这是由于，随温度升高，液体分子的定居时间τ愈小，迁居位移愈频繁，液体的流动性愈大，因而粘滞性愈小。

8·9　扩大液面要作多少功?所作的功转化为什么能量?

答：扩大单位液面作的功等于液体的表面张力系数，这功转化为液面的表面能。这可由下式

$$\alpha=\frac{\Delta A}{\Delta S}=\frac{\Delta E}{\Delta S}$$

看出。

8.10　一滴较大的水银掉到地面上，分成许多小的水银滴，需要供给多大的能量?

答：水银由一滴分成许多小滴，表面积必增大，设为ΔS，则需要供给的能量为

$$\alpha\Delta S$$

8·11　吹肥皂泡时，当管的一端不继续吹气时，为什么

在管的另一端所吹出的肥皂泡要慢慢缩小？

答：由于表面张力与表面相切，肥皂泡欲存在，必须泡内压强大于泡外压强。当管的一端不断吹气时，泡内压强比泡外大，肥皂泡能维持，当吹气停止，管的另一端与大气相通，泡内压强减小，由于表面张力的作用，肥皂泡要慢慢缩小。

8·12 大小两个肥皂泡，用玻璃管连通着，其中哪一个肥皂泡要缩小，缩小到什么程度为止？

答：对于肥皂泡有

$$p_{内} - p_{外} = \frac{4\alpha}{R}$$

两肥皂泡外部都是大气，由上式知，小肥皂泡内压强比大肥皂泡内压强大，通过玻璃管，小泡内的空气将不断流入大泡，大泡不断增大，使小泡不断缩小，直至在管口处它的曲率半径与大泡的半径相等为止。

8·13 何谓接触角？何谓湿润与不湿润？从微观上加以说明。

答：在液体与固体接触处，作液体表面的切线与固体表面的切线，这两切线通过液体内部所成的角θ称为接触角。当θ为锐角，是润湿现象，而θ＝0，则是完全润湿；当θ为钝角，是不润湿现象，而θ＝π，则是完全不润湿。

设固、液分子间引力（附着力）的有效作用距离为L，液、液分子间引力（聚力）的有效作用距离为d，取液体与固体接触处的一层液体，其厚度为d和L中的大者，称为附着层。当附着层内的液体分子受到的附着力大于内聚力，便发生润湿现象；当附着层内的液体分子受到的附着力小于内聚力，便发生不润湿现象。

湿润与不湿润现象是液面与固体接触处的表面现象。例如，玻璃板上放一小滴水银，近似呈球形，能在玻璃板上滚动而不附着在上面，这便是不湿润现象。又如，无油脂的玻璃板上放一滴水，不仅不收缩成球形，而且沿玻璃板向外扩展，附着在玻璃上形成薄层，这便是湿润现象。润湿和不润湿决定于液体和固体的性质，例如，水银不润湿玻璃，但能润湿干净的铜板、铁板；水能润湿玻璃，但不能润湿石腊。

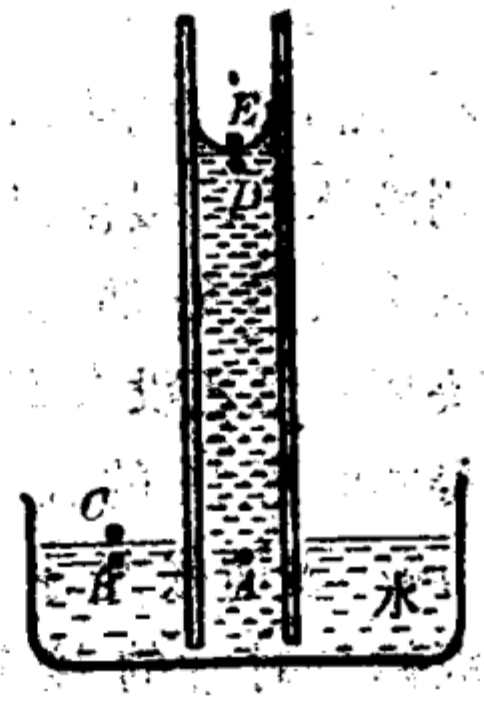
8·14　为什么毛细管插入水中时，管子里的水面会升高，插入水银中时，管子里的水银面会降低？

答：细玻璃管（毛细管）插入水（或水银）中时，管子里的水面（或水银面）升高（或降低）的现象，是毛细现象。毛细现象是由附加压强（或者说表面张力）及液、固接触处的表面现象所引起的。

当细玻璃管刚插入水中时，水润湿管壁，管内出现凹液面，使凹液面下方靠近液面处的压强比凹液面上方的大气压小；而在管外同高处的平液面下方压强仍与平液面上方的大气压相等。根据流体静力学基本原理，流体静止时管内、外同高处的压强应相等，因此，液体不能平衡而要在管子中上升，直到管内外同高的处液体的压强相等为止。

当细玻璃管刚插入水银中时，水银不润湿管壁，管内出现凸液面，使凸液面下方靠近液面处的压强比凸液面上方的大气压大；而在管外同高处的平液面下方压强仍与平液面上方的大气压相等。仍根据流体静力学基本原理，液体不能平衡而要在管子中下降，直到管内、外同高处液体的压强相等为止。

8·15　一半径为r的毛细管插入水中，如右图所示，问图中A、B、C、D、E各点的压强多大？



题8·15图

答：A、B、C、E各点的压强均等于大气压。认为管子很细，接触角$\theta=0$，则D点压强＝大气压$-\frac{2\alpha}{r}$

二、习　题

8-1. 在20平方公里的湖面上，下了一场50mm的大雨，雨滴的半径r＝1.0mm。设温度不变，求释放出来的能量。

解：已知湖表面积$S=20\times10^{6}m^{2}$，下雨使湖水面升高$h=50\times10^{-3}m$，设雨滴总个数为N，则

$$N=\frac{hS}{\frac{4}{3}\pi r^{3}}$$

现只考虑由于雨水本身表面积变化而释放的能量ΔE：

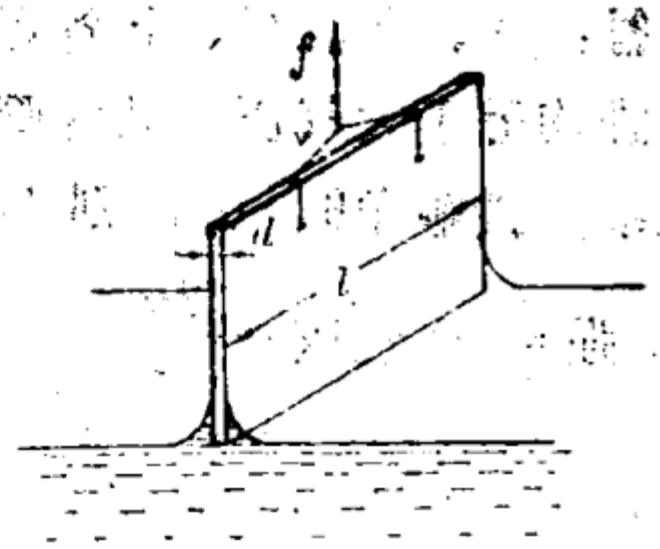
$$\Delta E=\alpha(4\pi r^{2}N-S)=\alpha(4\pi r^{2}\frac{hS}{\frac{4}{3}\pi r^{3}}-S)$$

$$=\alpha S(\frac{3h}{r}-1)$$代入数据得：

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-3} J$$

其中$\alpha = 73 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$可由表8-9查出。

8-2 图8-2是测表面张力系数的一种装置，先将薄铜片放入待测液体中，慢慢提起铜片，使它绝大部分都露出液面，刚要离开但还没有离开液面，测得此时所用的上提力f，即可测得表面张力系数。设待测液体与铜片的接触角$\theta = 0$，铜片的质量$m = 5.0 \times 10^{-4} kg$，铜片的宽度$L = 3.977 \times 10^{-2} m$，厚度$d = 2.3 \times 10^{-4} m$，$f = 1.07 \times 10^{-2} N$，求液体的表面张力系数。



题8—2图

解：由于铜片下边四周都有液面包围，而$\theta = 0$，所以，液面施于铜片的表面张力的方向竖直向下，大小为

$$\alpha \cdot 2(L + d)$$

则
$$f = mg + \alpha \cdot 2(L + d)$$

$$\therefore \quad \alpha = \frac{f - mg}{2(L + d)}$$

代入数据得

$$\alpha = 7.25 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$$

即液体的表面张力系数。

8-3 一球形泡，直径等于$1.0 \times 10^{-5} m$，刚处在水面下，如水面上的气压为$1.0 \times 10^{5} N \cdot m^{-2}$，求泡内压强。已知水的表面张力系数$\alpha = 7.3 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$

解：由于气泡刚处在水面下，所以，泡外是液体（这与

空气中的肥皂泡不同，应注意区别），压强等于水面上方的大气压p_0，则泡内压强为

$$p = p_0 + \frac{2\alpha}{R} = 1.3 \times 10^5 \text{Pa}$$

8-4 一个半径为1.0×10^{-2}m的球形泡，在压强为$1.0136 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$的大气中吹成。如泡膜的表面张力系数$\alpha = 5.0 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$，问周围的大气压强多大，才可使泡的半径增为$2.0 \times 10^{-2}$m？设这种变化是在等温情况下进行的。

解：当泡外压强$p_0 = 1.0136 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$时，泡内压强$p_1 = p_0 + \frac{4\alpha}{R_1}$，泡内气体体积为$V_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3$

当泡外压强为p_0'时，泡内压强$p_2 = p_0' + \frac{4\alpha}{R_2}$，泡内气体体积为为$V_2 = \frac{4}{3}\pi R_2^3$

泡内气体可视为理想气体，其变化过程可视为等温。由$p_1 V_1 = p_2 V_2$得

$$\left(p_0 + \frac{4\alpha}{R_1}\right)\frac{4}{3}\pi R_1^3$$

$$= \left(p_0' + \frac{4\alpha}{R_2}\right) \cdot \frac{4}{3}\pi R_2^3$$

∴所求压强为

$$p_0' = \frac{p_0 R_1^3 - 4\alpha(R_2^2 - R_1^2)}{R_2^3}$$

代入数据得：

$$p_0' = 1.27 \times 10^4 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$$

8-5 在深为$h = 2.0$m的水池底部产生许多直径为$d =$

5.0×10^{-5}m的气泡，当它们等温地上升到水面上时，这些气泡的直径多大？水的表面张力系数$\alpha=7.3\times10^{-2}\,N\,m^{-1}$。

解：当气泡在水池底部时，

泡内气体压强为

$$p_1=p_0+\frac{2\alpha}{R_1}+\rho gh$$

式中p_0为水面上方大气压，可取为1.013×10^5P_a。

泡内气体体积为 $\frac{4}{3}\pi R_1^3$

题中，气泡上升到“水面上”，应视为“刚处在水面下”，这时，

泡内气体压强为

$$p_2=p_0+\frac{2\alpha}{R_2}$$

泡内气体体积为 $\frac{4}{3}\pi R_2^3$

视泡内气体为理想气体，上升过程等温，由$p_1V_1=p_2V_2$得

$$\left(p_0+\rho gh+\frac{2\alpha}{R_1}\right)\frac{4}{3}\pi R_1^3$$

$$=\left(p_0+\frac{2\alpha}{R_2}\right)\frac{4}{3}\pi R_2^3$$

由于$\frac{2\alpha}{R_1}\ll p_0+\rho gh$，$\frac{2\alpha}{R_2}\ll p_0$，上式可近似为

$$(p_0+\rho gh)R_1^3=p_0R_2^3$$

$$\therefore\quad R_2=R_1\left(1+\frac{\rho gh}{p_0}\right)^{\frac{1}{3}}$$ 代入数据得，

$$R_2\approx2.65\times10^{-5}\,m$$

故气泡上升到水面处的直径为5.3×10^{-3}m

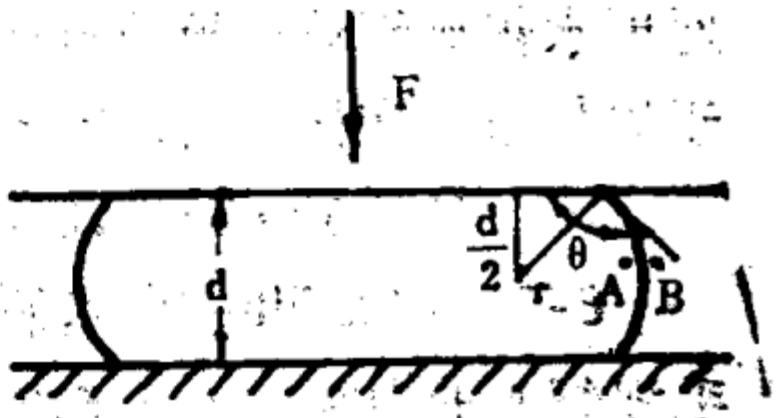
本题，如果认为由于某种因素，气泡逸出水面并未破裂，则大气中的气泡内部气体压强为

$$p_2=p_0+\frac{4\alpha}{R_2}$$

其它步骤仍与上面解法相同。

8-6 将少量水银放在两块水平的平玻璃板间。问什么负荷加在上板时，能使两板间的水银厚度处处都等于1.0×10^{-4}m，并且每板和水银的接触面积都为4.0×10^{-8}m²？设水银的表面张力系数$\alpha=0.45$N·m^{-1}，水银与玻璃的接触角$\theta=135°$。

解：依题意作简图如下



题8—6图

在水银液体内、外选取A、B两点，在A、B之间的液面上一点，如下选取一对相互垂直的正截口：

第一个正截口与两玻璃板正交，（平面p_1即纸面），其曲率半径为R_1；第二个正截口与两玻璃板平行，其曲率半径为R_2。

由于两板间水银厚度d同水银和玻璃板接触面的线度相比显得很小，所以有以下三点：

1°第一个正截口可视为半径为r的圆弧，即$R_1\approx r$。

2。第二个正截口的曲率半径$R_2\gg R_1$，从而

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\approx\frac{1}{R_1}\approx\frac{1}{r}$$

3°水银内各处的压强可视为相同。

而由图可见

$$r=\frac{\frac{d}{2}}{\cos(\pi-\theta)}$$

∴根据拉普拉斯公式可求得水银内、外压强差

$$\Delta p=p_A-p_B=\alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\approx\frac{\alpha}{r}$$

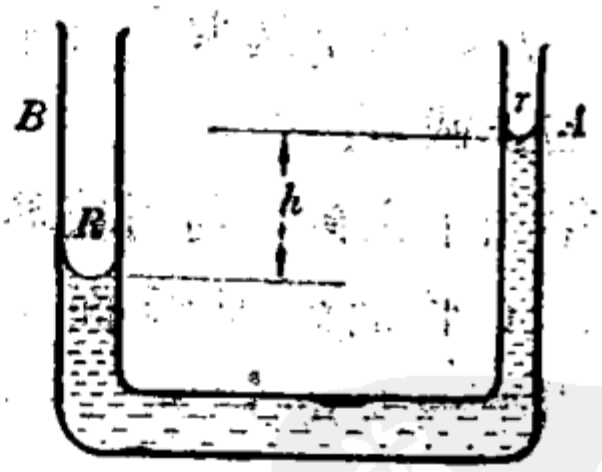
$$=\frac{2\alpha\cos(\pi-\theta)}{d}$$

$$=6.364\times10^3P_a$$

此即水银施于玻璃板的附加压强。平衡时，外加负荷F应等于附加压强在接触面S上所产生的压力，即

$$F=\Delta p\cdot S=6.364\times10^3\times4.0\times10^{-3}=25.5N$$

8-7 在如图8-7所示的U形管中注以水，设半径较小的毛细管A的内径为 $r=5.0\times10^{-6}m$，半径较大的毛细管B的内径为 $R=2.0\times10^{-4}m$，求两管水面的高度差h。(水的表面张力系数为 $\alpha=7.3\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$)。



题8—7图

解：设液体中靠近A、B两管弯月面处的压强分别为 p_A、p_B，由于两管都很细，均可视θ≈0，有

$$p_A=p_0-\frac{2\alpha}{r}$$

$$p_B=p_0-\frac{2\alpha}{R}$$

式中p_0为大气压强。由流体静力学原理有：

$$p_B - p_A = \rho g h$$

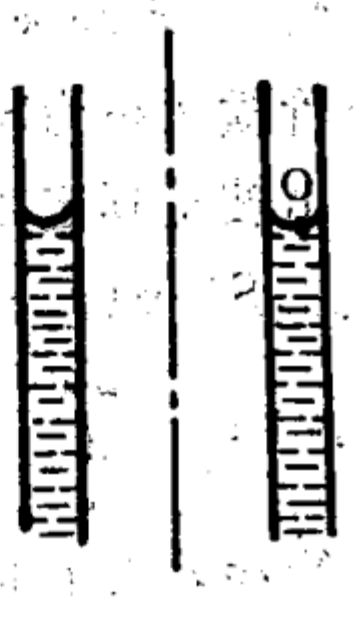
以上三式联立可解得

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right)$$

代入数据得　　$h = 0.223\,m$

即两管水面的高度差。

8-8　在内径为$R_1 = 2.0 \times 10^{-3}\,m$的玻璃管中，插入一半径为$R_2 = 1.5 \times 10^{-3}\,m$的玻璃棒，棒与管壁间的距离是到处一样的，求水在管中上升的高度。已知水的密度$\rho = 1.00 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$，表面张力系数$\alpha = 7.3 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$，与玻璃的接触角$\theta = 0$。



题8—8图

解：通过棒与管的公共轴线作一竖直平面，与液面的交线是两个半圆（已知$\theta = 0$），如图。设其中一个半圆的最低点是0，这半圆就是过液面上0点的一个正截口，其曲率半径为$r_1 = \dfrac{R_1 - R_2}{2}$。过0点与半圆正截口垂直的另一正截口虽也是一条圆弧，但其曲率半径$r_2 \gg r_1$。由拉普拉斯公式，此弯曲液面的附加压强为

$$\Delta p = \alpha\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \approx \frac{\alpha}{r_1} = \frac{2\alpha}{R_1 - R_2}$$

由流体静力学知

$$\Delta p = \rho g h$$

二式联立解出，水在管中上升的高度为

$$h=\frac{2\alpha}{\rho g(R_1-R_2)}$$

代入数据得　　$h=2.98\times10^{-2}m$

8-9　玻璃管的内直径$d=2.0\times10^{-5}m$，长为 $L=0.20$ m，垂直插入水中，管的上端是封闭的。问插入水面下的那一段的长度应为多少，才能使管内外水面一样高？已知大气压$p_0=1.013\times10^5N\cdot m^{-2}$，水的表面张力系数$\alpha=7.3\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$，，水与玻璃的接触角$\theta=0$。

解：设管横面积为S

如图，由玻义耳定律

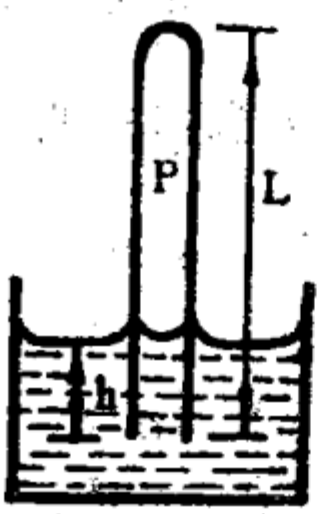
$$p_0LS=p(L-h)S$$

又　$p=p_0+\frac{2\alpha}{d}$

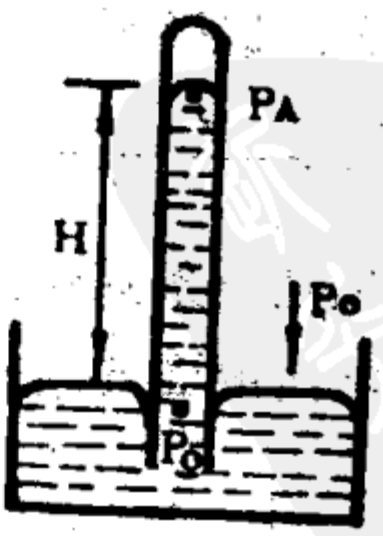
联立解得，管插入水下的长度

$$h=L\left(1-\frac{p_0}{p_0+\frac{4\alpha}{d}}\right)$$

$$=2.52\times10^{-2}m$$



题8—9图



题8—10图

8-10　将一充满水银的气压计下端浸在一个广阔的盛水

银的容器中，读数为$p=0.950\times10^5\ N\cdot m^{-2}$

（1）求水银柱高度

（2）考虑到毛细现象后，真正的大气压强多大？已知毛细管的直径$d=2.0\times10^{-3}\ m$，接触角$\theta=\pi$，水银的表面张力系数$\alpha=0.49\ N\cdot m^{-1}$。

（3）若允许误差0.1%，求毛细管直径所能允许的极小值。

解：（1）$p=\dfrac{0.950\times10^5}{1.013\times10^5}\times760=713\ mmHg$

$\therefore\quad H=713\ mm$

（2）如图，$p_B-p_A=\rho gH$ （1）

而 $p_B=p_0$，$\rho gH=p$

由于$\theta=\pi$，$p_A=\dfrac{2\alpha}{\frac{d}{2}}$

均代入（1）式解得，真正的大气压强

$$p_0=\frac{4\alpha}{d}+p=720\ mmHg$$

（3）相对误差

$$\frac{\Delta p}{p_0}=0.001\qquad 即\frac{4\alpha}{d}=0.001p_0$$

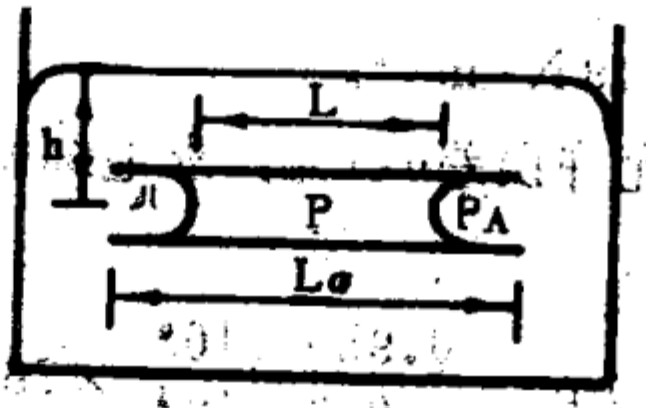
毛细管直径所能允许的极小值为

$$d_{min}=\frac{4\alpha}{0.001p_0}$$

$$=2.04\times10^{-2}\ m$$

8-11 一均匀玻璃管的内径为$d=4.0\times10^{-4}\ m$，长为$L_0=0.20\ m$，水平地浸在水银中，其中空气全部留在管中，

如果管子浸在深度为h = 0.15m处，问管中空气柱的长度L等于多少？已知大气压强$p_0 = 76cmHg$，水银的表面张力系数$\alpha = 0.49 N \cdot m^{-1}$，与玻璃的接触角$\theta = \pi$。



题6—11图

解：设管横截面为S，注意到$\theta = \pi$，如图，有

$$p_0 L_0 S = p L S$$

$$p = p_A - \frac{2\alpha}{\frac{d}{2}} \quad 而 p_A = p_0 + \rho g h$$

联立可解得管中空气柱的长度

$$L = \frac{p_0 L_0}{p_0 + \rho g h - \frac{4\alpha}{d}}$$

代入数据得：$L = 0.174 m$

第九章 相 变

一、思 考 题

9·1 何谓单元复相系？举例说明。

答：物质系统只含一种化学成分，但包括几个部分，每一部分物理性质均匀，各部分之间性质有别且有边界可分，这样的系统称为单元复相系，简言之，它包括一种组元而多个相共存。例，冰、水混合物是单元二相系，冰、水、汽在水的三相点平衡共存，是单元三相系。

9·2 单元系一级相变有什么普遍特征？

答：单元系一级相变的普遍特征有两个，一是相变时体积发生变化，二是伴有相变潜热。

9·3 何谓内潜热与外潜热？怎样由态函数焓计算潜热？

答：单位质量的物质，等温等压下由1相（u_1、v_1）转变到2相（u_2、v_2），据热力学第一定律，相变潜热为

$$l=(u_2-u_1)+p(v_2-v_1)$$

其中，u_2-u_1称为内潜热，表示两相的内能之差，$p(v_2-v_1)$称为外潜热，表示相变时克服外界压强所作的功。

从焓的定义式，由上式可得

$$l=h_2-h_1$$

可见，利用态函数焓在两相之差可计算相变潜热。

9·4 为什么从克拉珀龙方程是否成立，可以验证热力学第二定律的正确性？

答：克拉珀龙方程可从由热力学第二定定律推出的卡诺定理推出，可以说是热力学第二定律的直接推论。方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{l}{T(v_2-v_1)}$$

中，相平衡曲线的斜率$\frac{dp}{dT}$以及其它各量，都可直接测量。所以，从克拉珀龙方程是否成立，可以验证热力学第二定律的正确性。

9·5 用克拉珀龙方程说明：

（1）液体沸点和压强的关系；

（2）固体熔点和压强的关系。

答：克拉珀龙方程为

$$\frac{dp}{dT}=\frac{l}{T(v_2-v_1)}$$

（1）物质由液相(相1)变为气相（2相）时：吸热，$l>0$；比容必增大，$(v_2-v_1)>0$；T必大于零，由上式知，必

$$\frac{dp}{dT}>0$$

说明，若两相平衡的压强增大，两相平衡的温度必升高，即液体的沸点必随压强增大而升高。

（2）物质由固相（1）变为液相（2）时：

吸热，$l>0$，由克拉珀龙方程可见：

若$v_2>v_1$，则$\frac{dp}{dT}>0$即固体熔解体胀时，其熔点随压强增大而升高；若$v_2<v_1$，则$\frac{dp}{dT}<0$，即固体熔解体积缩小时，其熔点随压强增大而降低，冰就是这种情况。

9·6 在夏天时，为什么池塘、湖和海等处水的温度，总是比周围空气的温度低？

答：夏季温度高，湖水蒸发量大，蒸发是动能较大的分子从液面跑出的过程，所以大量蒸发使水分子平均热运动能量变小，宏观上导致水温明显变低。又由于周围空气的导热系数很小，以致湖水比周围空气温度低。

9·7 要使湿衣服变干，可以采取哪些措施？说明理由。

答：影响蒸发的因素主要有：

（1）表面积越大，蒸发越快

（2）温度越高，蒸发越快，

（3）通风越好，蒸发越快。

所以，使湿衣变干，可采取如下措施：

抖开晾，风吹，日晒，火烤等。

9·8 何谓饱和蒸气压？它和温度有什么关系？它与蒸气所占体积有什么关系？如蒸气中还存有其它气体，饱和蒸气压会不会变化？为什么？

答：若液体的蒸发在密封容器内进行，当单位时间内，从液体跑出的分子数与从蒸气中返回液体的分子数相等时，宏观看来蒸发现象停止了。这种与液体保持动态平衡的蒸气叫做饱和蒸气，它的压强叫做饱和蒸气压。

饱和蒸气压随温度的升高而增大。这是由于，温度越高，具有足够速度能跑出液面的分子数越多，与液体保持动态平衡的饱和蒸气的密度就越大，因而饱和蒸气压越大。

温度一定时，任一组元和液体保持动态平衡的蒸气的密度是一定的，该组元的饱和蒸气压也就是一定的，因而，饱

和蒸气压与蒸气所占的体积无关，也和这体积中有无其它气体无关。

9·9　饱和蒸气压和液面的形状有什么关系？为什么？

答：凹液面时，饱和蒸气压比平液面时小，因为在凹液面情形下，分子逸出液面所需的功比平液面时大（要多克服一部分液体分子的引力），使单位时间内逸出凹液面的分子数比平液面时少，因而饱和蒸气压较小。

凸液面时，分子逸出液面所需的功比平液面时大，同理知，凸液面时，饱和蒸气压比平液面时大。

9·10　说明蒸发和沸腾的异同，和发生沸腾的条件。

答：蒸发和沸腾是液体汽化的两种不同形式。蒸发是液体表面的汽化，任何温度下都能进行。沸腾是在整个液体内部发生的汽化，只在沸点进行。但从相变机构看，两者并无根本区别，沸腾时，相变仍在气、液分界面上以蒸发的方式进行，只是液体内部涌现大量气泡，大大增加了气液分界面，面面汽化剧烈。

沸腾是汽化核迅速膨大而涌出液体的过程，所以，沸腾的条件就是饱和蒸汽压和外界压强相等。

9·11　要用等温压缩的方式使气体液化，需要满足什么条件？

答：要用等温压缩的方式使气体液化，需要先使气体的温度降到临界温度以下。

9·12　何谓临界温度、临界压强和临界体积？

答：一般，将物质从气态等温压缩，物质将经历气态、气液共存状态和液态，等温压缩过程中压强和体积的关系曲线称为等温线，等温线上的水平部分对应于气液共存状态即

相变过程。随着温度的升高，该物质等温线的水平段越来越短，以至缩短成一个点K。K点对应的温度、压强、体积，分别称为该物质的临界温度、临界压强、临界体积。与临界温度相应的等温线称为临界等温线。当物质的温度高于其临界温度，等温线上不再有水平部分，即等温压缩过程不再出现气液共存状态，这时无论压强多大，气体也不会液化。

9·13　何谓二相图？汽化曲线有什么特点？

答：某物质两相平衡共存时，压强和温度之间有一定的函数关系，可用 p—T 图上的一条曲线表示，此图形称为该物质的二相图。参(P_{252})图

汽化曲线OK有下述特点：

有起点和终点。终点是临界点K，因K点以上不存在气液共存状态。起点是O，因O点以下，气相只能与固相平衡共存。

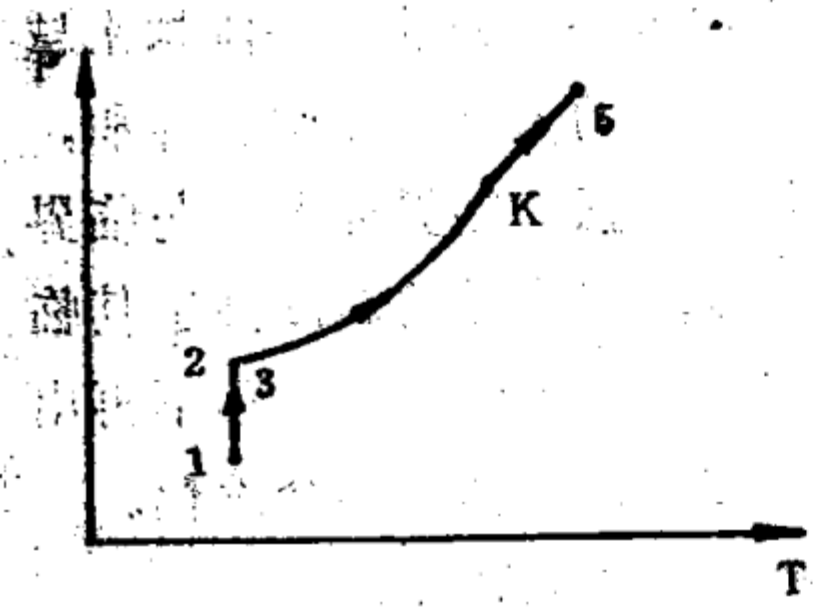
OK两旁是气液两区。

OK上任一点表示一个等温等压相变过程。

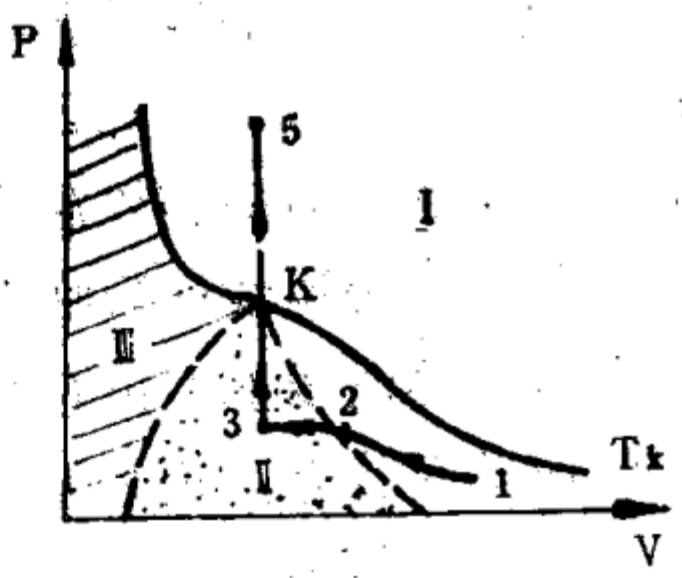
OK表示出饱和蒸气压与温度的关系，因为沸腾时外界压强等于饱和蒸气压，所以OK表示的也是沸点与外界压强的关系。

9·14　设在温度T（$T<T_K$）时将气体等温压缩，当压缩到部分气体转变成液体时，即当物质处在 p—v 图中区域Ⅱ所示的状态（见图 9—3 ）时，然后升高温度，但始终处在区域Ⅱ中，一直升高到临界温度T_K，以后继续升高温度，使处于区域Ⅰ所示的状态。将这整个过程用 p—T 图表示出来。

解：整个过程可在p—v图及p—T图上表示如下：



题9·13图



题9·14图

p—v图上等温等压相变过程 2 ⟶ 3，在p—T图上是一个点；p—v图上等容相变过程 3 ⟶ K，在p—T图是一条汽化曲线，K是临界点；p—v 图上气体的等容吸热 过程 K ⟶ 5，在p—T图上是一直线（视气体为理想气 体）。

9·15　说明获得低温的几种主要方法及其原理。

答：获得低温的几种主要方法如下：

节流膨胀法。焦——汤实验指出，当气体初温在转换温度以下，节流膨胀后气体温度降低。

绝热膨胀法。由热力学第一定律，系统绝热膨胀对外作功，必内能减少，温度降低。

绝热去磁法。顺磁性物质绝热退磁时温度降低。1 K以下的低温常用此法获得。

9·16　用范德瓦耳斯等温线可以说明实际气体哪些性质？

答：实际气体等温线除水平部分外，与范氏等温线一致，说明实际气体在气态以及液化后的性质可由范氏等温线说明。

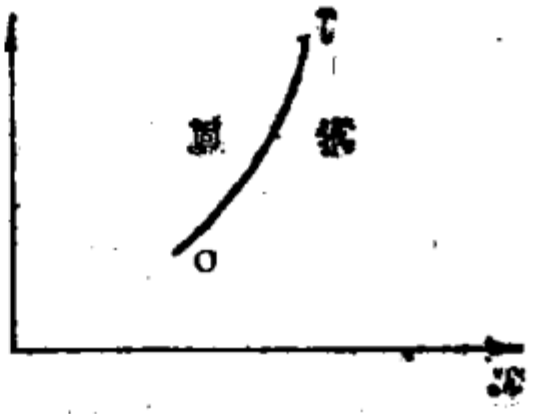
范氏等温线也能说明实际气体具有临界温度，并且利用范氏方程中的常数 a 和 b，由（9·4）式还可确定该气体在临界点的状态参量（T_K、v_K、p_K）。

利用范氏等温线，由等面积法则，可求出实际气体双相共存时与某一温度相应的饱和蒸气压。

比实验等温线优越之处还在于，范氏等温线能说明亚稳态的存在，即实际物质可处在过饱和蒸气和过热液体的状态。

9·17　某种物质如果熔解时体积增大，用哪些方法可使它重新凝固？

答： 因熔解时 $v_2 > v_1$，> 0，由克拉珀龙方程知，该物质熔解曲线的斜率 $\frac{dp}{dT} > 0$，所以定性画出其熔解曲线应如图，可见，欲使该物质重新凝固，可等温压缩，也可以等压冷却，也可以加压冷却并用。



题9·17图

9·18　用什么方法可以使纯净的冰在0℃以下熔解？

答： 冰熔解时吸热，但 $v_2 - v_1 < 0$，由克拉珀龙方程知，$\frac{dp}{dT} < 0$，即冰的熔点随压强增大而降低。纯净的冰在1大气压下的熔点是0℃，所以，欲使纯净的冰在0℃以下熔是解，只需加压使外界压强大于1大气压即可，《热学》图9—8便一例。显然，欲使纯净的冰在0℃以上才熔解，只要使外界压强低于1大气压就行。

9.19　结晶过程是由哪两种过程组成的？为什么一般情形下熔液凝成多晶体？

答：结晶过程是由生核和晶体生长两种过程组成的。生核，指液体内部产生（或自发形成，或非自发形成，或人为加入）晶核。晶体生长，指围绕晶核的原子继续按一定规则排列在上面，使晶体得以发展长大。

一般情形下，晶体中往往同时有大量晶核出现，沿不同的晶面法线方向晶体的生长速度不同，所以到结晶完成约50%时，生长着的晶粒之间就要互相接触，使晶粒只能朝着尚存有液体的方向生长，从而使晶粒具有不规则的外形，最后凝成的是多晶体。

9.20　晶体生长速度和过冷度有什么关系？生核率与过冷度有什么关系？在什么条件下液态金属才能凝成非晶态金属？

答：实际上要使熔液结晶，必须有一定程度的“过冷”，过冷度$n = T_s - T_n$。其中T_s是平衡结晶温度，T_n是实际结晶温度。由《热学》图9—16可见，晶体生长速度和过冷度的关系，同生核率和过冷度的关系类似，都是：

$n = 0$时，二者皆为零，结晶不进行；

随n不断增大，二者都是先增大，再至极大（不同的是，生长速度先至极大），再减小；

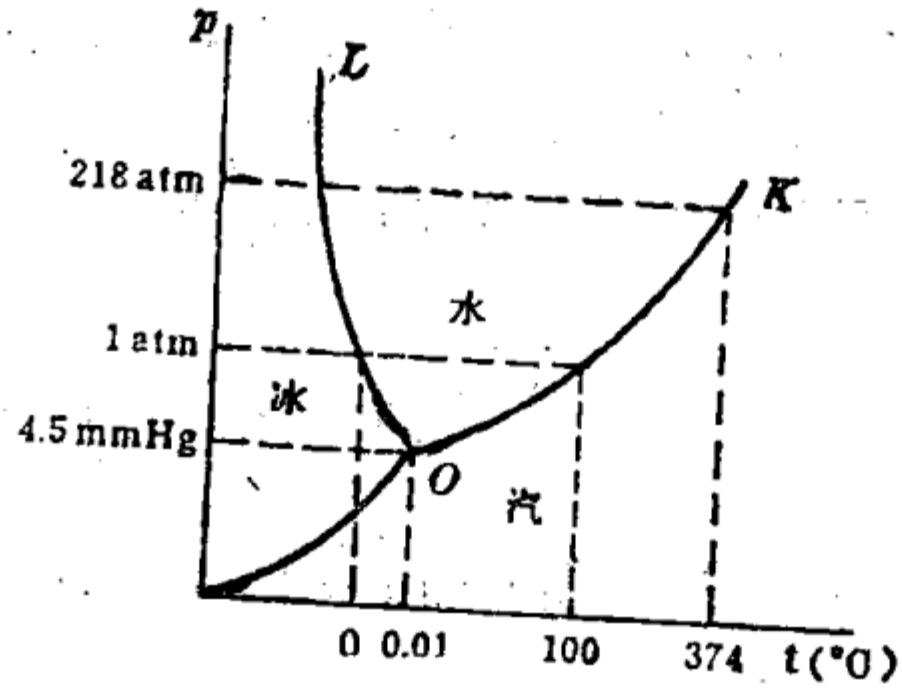
n很大时，二者都趋于零，说明液体强烈过冷不发生结晶（因而凝为非晶体，如有机物）。

液态金属一般不易强烈过冷，所以不易形成非晶态金属，只有在急冷（冷却速度为$10^6 \sim 10^{10}$K/S）过程中才能形成这种高度无序结构的非晶态金属。

9.21　说明拉单晶的基本原理。

答：在拉晶轴下端放一小块单晶体，称为籽晶，使籽晶与液面接触，控制温度使熔液内不形成新晶核，只使晶体在单一的籽晶下部不断生长，拉晶轴向上提拉的速度和单晶体晶面法向生长速度相等，即可制得单晶。

9·22　当水处在三相点时，在下列情形下物态将如何变化？



题9·22图

（1）增大压强；　　（2）低降压强；

（3）升高温度；　　（4）降低温度；

答：由水的三相图 9·22可以看出，处于三相点的水，当：

（1）等温升压，将变成液体；

（2）等温降压，将变成气；

（3）等压升温，将变成气；

（4）等压降温，将变成冻。

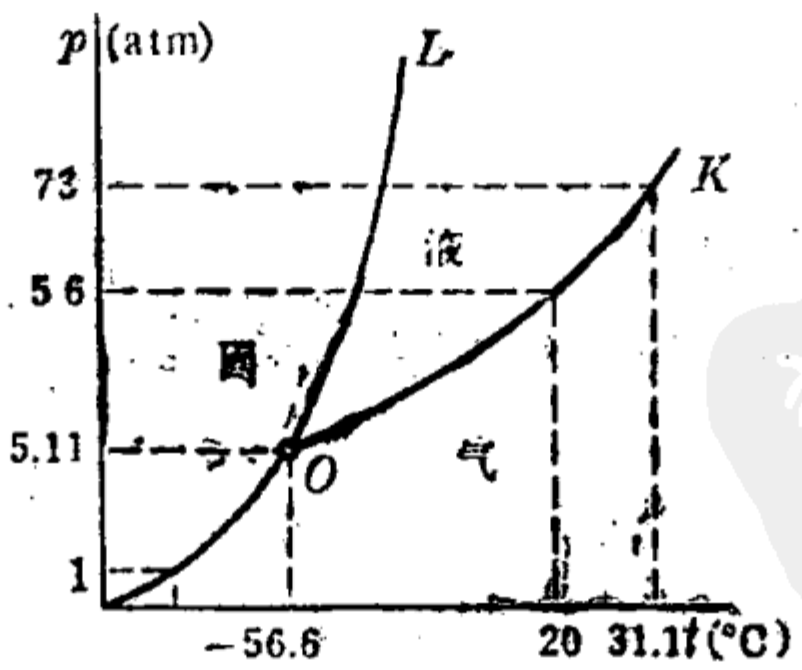
9.23　在水的三相共存的系统中，经过绝热压缩后，系

统将发生什么变化？冰很多时情况如何，冰很少时情况又如何？如经过绝热膨胀，则系统又将发生什么变化？

答：绝热压缩后，系统三相共存的状态不复存在。压缩之始，由上题图 9·22可见，随压强增大，冰和汽都将有一部分要变成水，冰变水要吸热，汽变水要放热，绝热功使系统内能增加；当冰很多时，蒸气液化完毕后，冰继续熔化所需的热量只能来自绝热压缩的功，于是出现压强增大同时温度降低的固液二相共存状态；当冰很少时，压缩之始（在冰未熔化前可以认为是等温升压），冰即熔化完，于是，随着压缩和汽变水，系统的压强温度都升高，出现液气共存状态。

类似的分析知，如经过绝热膨胀，系统将出现冰气共存状态。

9.24 由CO_2的三相图（图 9—20），回答下列问题：



题9·24图

（1）5atm和−80℃时CO_2处在什么状态？

（ 2 ）1000atm和40℃时CO_2处在什么状态？

（ 3 ）10atm下缓慢冷却至－100℃，能获得干冰吗？

答： 由《热学》图 9 —20可见：

（ 1 ）处在固态。

（ 2 ）处在气态，因CO_2的临界温度是31.1℃，故40℃的CO_2，无论压强多大只能处于气态。

（ 3 ）能获得干冰，因为 10atm 和－100℃ 时，CO_2处在固态。

二、习　　题

9-1　在大气压$P_0=1.013\times10^5Pa$下，4.0×10^{-3}Kg酒精沸腾化为蒸气，已知酒精蒸气比容为0.607m^3/Kg，酒精的汽化热为$l=8.63\times10^5J/Kg$，酒精的比容v_1与酒精蒸气的比容v_2相比可以忽略不计，求酒精内能的变化

解：酒精等温等压下化为蒸气，每千克吸热为

$$l=(u_2-u_1)+P_0(v_2-v_1)$$

由于$v_2\gg v_1$，则M千克酒精内能的变化为

$$U_2-U_1=M(l-P_0v_2)$$

$$=3.21\times10^3J$$

9-2　质量为$m=0.027Kg$的气体占有体积为$1.0\times10^{-2}m^3$，温度为300K，已知在此温度下液体的密度为$\rho_1=1.8\times10^3Kg/m^3$，饱和蒸气的密度为$\rho_g=4Kg/m^3$，设设用等温压缩的方法可将此气体全部压缩成液体，问

（ 1 ）在什么体积时开始液化？

（ 2 ）在什么体积时液化终了？

（3）当体积为$1.0\times10^{-3}m^3$时，液气各占多大体积？

解：（1）当系统全部等温压缩为饱和蒸气时开始液化（对应于等温线水平部分的右端），这时系统的密度

$$\rho_1 = \frac{m}{V_1} = \rho_g$$

$$\therefore \quad V_1 = \frac{m}{\rho_g} = \frac{0.027}{4} = 6.75\times10^{-3}m^3$$

（2）液化终了，系统全部为液体（对应于等温线水平部分的左端），这时系统的密度

$$\rho_3 = \frac{m}{V_3} = \rho_L$$

$$\therefore \quad V_3 \frac{m}{\rho_L} = \frac{0.027}{1.8\times10^3} = 1.5\times10^{-5}m^3$$

（3）这时$V_2 = 1.0\times10^{-3}m^3$，共值在$V_1$与$V_3$之间，所以，这时系统处于液气共存状态（对应于等温线水平部分中的某一点），设系统所含饱和蒸气的体积为V_g，所含液体的体积为V_L则

$$V_2 = V_g + V_L$$

$$m = \rho_g V_g + \rho_L V_L$$

或

$$1.0\times10^{-3} = V_g + V_L$$

$$0.027 = 4V_g + 1.8\times10^3 V_L$$

联立解得：

$$V_g = 9.87\times10^{-4}m^3$$

$$V_L = 1.3\times10^{-5}m^3$$

9-3 一密封容器的体积为$V = 6.0\times10^{-3}m^3$其中水的温度为$T_1 = 393K$，相应的饱和蒸气压为$P_1 = 1.96\times10^5Pa$。如在其中喷进10℃的水，则水的温度降为$T_2 = 373K$，相应的

饱和蒸气压为$P_s = 9.81\times10^4 P_a$，求喷进去的水的质量，已知水的比热为$4.186\times10^3 J/_{Kg}$，汽化热为$2.26\times10^6 J/_{Kg}$，水蒸气的定容摩尔热容量$C_V = 3R$，R为普适气体常数。

解：本题应给出初态水的质量M，今设$M = 1Kg$，设此状态(P_1、T_1）下容器V内饱和蒸气的质量为M′，当喷进m千克温度$T = (273+10)K$的水之后，系统的温度降为T_2，相应的饱和蒸气压减为P_2，原有水蒸气中应有$\Delta m K$凝结为水。由于水不易压缩，可视其密度$\rho = 10^3 Kg/m^3$为常数。设水的比热为C，汽化热为L，摩尔质量为μ，将饱和蒸气看作理想气体，有下列各式：

$$\frac{M'}{\mu} R T_1 = P_1 \left(V - \frac{M}{\rho} \right)$$

$$\frac{M' - \Delta m}{\mu} R T_2 = P_2 \left(V - \frac{M + m + \Delta m}{\rho} \right)$$

$$mC(T_2 - T) = MC(T_1 - T_2)$$

$$+ \frac{M'}{\mu} C_V (T_1 - T_2) + l\Delta m$$

将 $T_1 = 393K$ $T_2 = 373K$ $T = 283K$

$P_1 = 1.96\times10^5 P_a$ $P_2 = 9.81\times10^4 P_a$

$M = 1Kg$ $\mu = 18\times10^{-3} Kg$

$V = 6\times10^{-3} m^3$ $l = 2.26\times10^6 J/Kg$

$\rho = 10^3 Kg/m^3$ $C = 4.186\times10^3 J/Kg$ $C_V = 3R$

代入上三式，联立求解可得：

$M' = 6\times10^{-3} Kg$

$\Delta m = 3\times10^{-3} Kg$

即喷进去的水的质为$0.241Kg$

9-4 压强为760mmHg时水在100℃沸腾，此时水的汽化热为2.26×10^6J/Kg，蒸气比容为$1.671m^3$/Kg，求压强为770mmHg时水的沸点

解：水的比容相对于蒸气可以忽略，由克拉珀龙方程得：

$$\frac{dP}{dT}=\frac{l}{Tv}$$

作近似：$\frac{dP}{dT}\approx\frac{\Delta P}{\Delta T}=\frac{P_2-P_1}{\Delta T}$

则 $$\frac{P_2-P_1}{\Delta T}=\frac{l}{Tv}$$

$$\therefore\quad \Delta T=\frac{Tv}{l}(P_2-P_1)$$

代入数据得$\Delta T=0.47K$

压强为770mmHa时水的沸点为

$T_2=T_1+\Delta T=373.15+0.47=373.62K$

9-5 接近100℃时，水的沸点每当压强增大3mmHg时升高0.11℃，求水的汽化热

解：水在100℃时的饱和蒸气压$P=1.013\times10^5$Pa饱和水蒸气看作理想气体，取$M=1K_g$，有

$$Pv=\frac{1}{\mu}RT$$

或 $$v=\frac{RT}{P\mu}$$

克拉珀龙方程可近似为

$$\frac{\Delta P}{\Delta T}=\frac{l}{Tv}$$

故，接近100℃时，水的汽化变为

$$l = T v \frac{\Delta P}{\Delta T} = T \frac{R T}{P \mu} \quad \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

代入数据得 $l = 2.31 \times 10^6 \mathrm{J K} g^{-1}$

9-6 要使冰的熔点降低 1 ℃，需要加多大的压力？已知冰的熔解热为 $l = 3.34 \times 10^5 \mathrm{J/K} g$，冰的比容为 $1.0905 \times 10^{-3} \mathrm{m^3/K_g}$，水比容为 $1.000 \times 10^{-3} \mathrm{m^3/K_g}$

解：在 1 大汽压下冰的熔点为273.15K由克拉珀龙方程，需要增加的压力为

$$\Delta P = \frac{\Delta T \cdot l}{T(v_2 - v_1)}$$

代入数据得： $\Delta P = 1.35 \times 10^7 \mathrm{Pa} = 133.3 \mathrm{atm}$

9-7 证明相变时内能的变化为

$$u_2 - u_1 = l\left(1 - \frac{d \ln T}{d \ln P}\right.$$

证：

由 $$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}$$

$\therefore$ $$(v_2 - v_1) = \frac{l}{T} \quad \frac{dT}{dP}$$

又由 $l = (u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1)$

$\therefore$ 相变时内能的变化为

$$u_2 - u_1 = l - P(v_2 - v_1) = l - P \frac{l}{T} \quad \frac{dT}{dP}$$

$$= l\left(1 - \frac{P}{T} \quad \frac{dT}{dP}\right)$$

$$= l\left(1 - \frac{\frac{dT}{T}}{\frac{dP}{P}}\right) = l\left(1 - \frac{d \ln T}{d \ln P}\right.$$

9-8　假定饱和蒸气为理想气体；并假定蒸气的比容v_2比v_1大很多，在汽化热l看做常数的条件下，证明蒸气压方程为

$$\ln P = -\frac{l}{RT} + \text{const}$$

证：设1摩尔物质的汽化热为l，其气相的比容v_2比液相的比容v_1大很多，由克拉珀龙方程得

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{Tv_2}$$

气相可看做理想气体，有

$$v_2 = \frac{RT}{P}$$

$$\therefore \quad \frac{dP}{dT} = \frac{lP}{RT^2}$$

$$\text{或} \quad \frac{dP}{P} = \frac{l}{RT_2}dT$$

视l为常数，将上式不定积分，即得蒸气压方程为

$$\ln P = -\frac{l}{RT} + \text{const}$$

9-9　已知在100℃时水的饱和蒸气压为9.8×10^4 N/m^2，由题8中的蒸气压方程求15℃时水的饱和蒸气压。

解：应用题8结果，实际上就假定了T_1到T_2之间的汽化热不变，为$l = 2.26\times10^6$ J/Kg $= 4.068\times10^4$ J/mol

由　　$\ln P = -\frac{l}{RT} + \text{const}$

可得　　$\ln P_1 = -\frac{l}{RT_1} + \text{const}$

$$\ln P_2 = -\frac{l}{RT_2} + \text{const}$$

相减得 $\ln\frac{P_1}{P_2}=\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=3.87$

$$\frac{P_1}{P_2}=e^{3.87}=47.9$$

故，所求饱和蒸气压为

$$p_2=\frac{p_1}{47.9}=\frac{9.81\times10^4}{47.9}=2.05\times10^3\quad Pa$$

9-10 假定蒸汽可看作理想气体，由下表所列数据计算－20℃时冰的升华热。

解：设1摩尔水的升华热为l，气相可看作理想气体，有

$$v_2=\frac{RT}{p}$$

气相的比容v_2比固相的比容v_1大很多，克拉珀龙方程可近似为

$$\frac{\Delta p}{\Delta T}=\frac{l}{Tv_2}$$

故，冰在－20℃的升华热为

$$l=Tv_2\frac{\Delta p}{\Delta T}=\frac{RT^2}{p}\frac{\Delta p}{\Delta T}$$

代入数据得：

$$l=5.11\times10^4\,J/m01$$

9-11 假定蒸汽可看作理想气体，由下表所列数据计算27℃时水的汽化热。

解：解法与上题相同，27℃时水的汽化热为

$$l=\frac{RT^2}{p}\frac{\Delta p}{\Delta T}$$

代入数据得　　$l = 4.40 \times 10^4 \mathrm{J/m01}$

9-12　已知范德瓦耳斯方程中的常数，对氧气来说为 $a = 1.35 \times 10^{-6} \mathrm{atm \cdot m^6/m01^2}$，$b = 3.1 \times 10^{-5} \mathrm{m^3/m01}$，求氧气临界压强$p_K$和临界温度$T_K$。

解：取$R = 8.2 \times 10^{-5} \mathrm{atm \cdot m^3 \cdot m01^{-1} \cdot K^{-1}}$

由（9.4）式得

$$p_K = \frac{a}{27b^2} = \frac{1.35 \times 10^{-6}}{27 \times (3.1 \times 10^{-5})^2} = 52.0 \mathrm{atm}$$

$$T_K = \frac{8a}{27bR} = 15.74 \mathrm{K}$$

9-13　固态氨的蒸气压方程和液态氨的蒸气压方程分别为

$$\ln p = 23.3 - \frac{3754}{T};$$

$$\ln p = 19.49 - \frac{3063}{T}。$$

式中p是以mmHg表示的蒸气压。求：

（1）三相点的压强和温度；

（2）三相点处汽化热，熔解热和升华热。

解：（1）三相点的压强和温度分别设为p_{tr}和 T_{tr}，有

$$\ln p_{tr} = 23.3 - \frac{3754}{T_{tr}}$$

$$\ln p_{tr} = 19.49 - \frac{3063}{T_{tr}}$$

上二式联立得：　　$T_{tr} = 195.2 \mathrm{K}$

$$p_{tr} = 44.6 \mathrm{mmHg}$$

（2）设固相1 ⟶ 液相2，熔解热为l_{12}；

液相 2 ⟶ 气相 3，汽化热为l_{23}；

固相 1 ⟶ 气相 3，升华热为l_{13}；

由(9.2)式　　$l = h_2 - h_1$

知　　$l_{12} = h_2 - h_1$

$l_{23} = h_3 - h_2$

$l_{13} = h_3 - h_1$

$\therefore \quad l_{12} + l_{23} = l_{13}$

即升华热等于熔解热与汽化热之和。对固态氨的蒸气压方程微分，得

$$\frac{dp}{p} = \frac{3754}{T^2} dT \qquad (1)$$

凝聚相的比容相对于气相可忽略，克拉珀龙方程写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{13}}{T v_3} \qquad (2)$$

气相可视为理想气体，有

$$v_3 = \frac{RT}{p} \qquad (3)$$

（1）、（2）、（3）式联立，得

$$3754 \frac{p}{T^2} = \frac{l_{13} p}{TRT}$$

或　　$l_{13} = 3754R = 3754 \times 8.31 = 3.12 \times 10^4 J/mol$

同理，从液态氨的蒸气压方程可得

$$l_{23} = 3063R = 2.55 \times 10^4 J/mol$$

三相点处熔解热则为

$$l_{12} = l_{13} - l_{23} = 3754R - 3063R = 691R$$
$$= 691 \times 8.31 = 5.74 \times 10^3 J/mol$$

对于氨，$\mu = 17 \times 10^{-3} Kg$，上述相变潜热又可化为：

$$l_{13} = \frac{3754R}{\mu} = \frac{3754 \times 8.31}{17 \times 10^{-3}}$$

$$= 1.835 \times 10^6 \text{ J/Kg}$$

$$l_{23} = 1.497 \times 10^6 \text{ J/Kg}$$

$$l_{12} = 3.38 \times 10^5 \text{ J/Kg}$$

[General Information]
书名=高等学校教学参考书　热学　思考题与习题解
作者=
页数=
出版社=
出版日期=
SS号=12531335
DX号=000007576868
url=http://www.shengwukx.cn/DrsPath.do?kid=646568666466666837303633373733033&username=hzsfxy&spagenum=101&pages=30&fid=14278189&a=b12c3fea80ac058bd646abe633b9982b&btime=2013-02-27&etime=2013-03-19&template=bookdsr1&firstdrs=http%3A%2F%2Fbook.duxiu.com%2FbookDetail.jsp%3FdxNumber%3D000007576868%26d%3DBFDAC4E67673 0C5335BFAFBC0BBC8901